João Bernardo de Azeredo Keating Perdiz

CÂMARA PARA ANÁLISE POR DIFRACÇÃO DE RAIOS-X DE HIDRETOS METÁLICOS ACTIVADOS. APLICAÇÃO AO $LaNi_5$

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Física

Setembro de 2013

· U C ·

UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Câmara para análise por difracção de raios-X de hidretos metálicos activados. Aplicação ao $LaNi_5$

João Bernardo de Azeredo Keating Perdiz

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Física

Júri

Presidente: Prof. José Paulo Pires Domingues

Orientador: Prof. João Manuel de Sá Campos Gil

Vogais: Prof. António Adriano Castanhola Batista

Prof. Francisco Amaral Fortes Fraga

Departamento de Física
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra
Setembro de 2013

Resumo

A utilização de hidrogénio como meio de armazenamento de energia é um dos campos mais promissores para a disseminação de formas alternativas de energia, e a utilização de hidretos para armazenar aquele gás uma das suas áreas mais activas. A análise destes hidretos é essencial para o desenho de contentores de armazenamento optimizados.

Nesta tese descreve-se o processo de *design* que levou à construção de uma câmara para o estudo destes hidretos por difracção de raios-X *in situ* em função da pressão de equilíbrio de hidrogénio gasoso, utilizando como interface da radiação uma janela de polímero. Uma câmara de alumínio, com janela de Kapton e duas juntas de vedação, foi projectada para ser utilizada num difractómetro Seifert PTS 3000, do tipo Bragg-Brentano, à temperatura ambiente, e testada a uma pressão de 25bar.

Na operação da câmara foi testada uma amostra de $LaNi_5$, cujo hidreto é bastante estudado, e analisados os difractogramas característicos em diferentes estágios de concentração de hidrogénio na rede cristalina. Em concreto foram estudadas e calculados os parâmetros de rede das fases α e β às pressões de equilíbrio de 0, 1,25, 2,5 e 10bar, tendo concluído que a estrutura de fases se divide desigualmente entre fases α e β para valores de concentração dentro do patamar de absorção isotérmica do material.

Abstract

Hydrogen usage as a means of energy storage is nowadays one of the most promising fields of research when it comes to the use of alternative energy sources, the storage of that gas being a very active area of investigation. Hydride analysis is thus essential for the optimized design of storage containers.

This work details the design process leading to construction of a chamber for *in situ* X-ray diffraction studies of a hydride under variable hydrogen gas equilibrium pressure, using a polymer window as the interface. An aluminium chamber, featuring a Kapton multilayered window and two sealing joints, was projected for usage in a Seifert PTS 3000 Bragg-Brentano diffractometer at room temperature, and successfully tested at pressures up to 25bar.

$LaNi_5$, which forms a much studied hydride, was chosen for testing the chamber’s performance, and for obtaining diffractograms at different hydrogen lattice concentrations. Lattice parameters were determined for the α and β phases of the sample at equilibrium pressures of 0, 1,25, 2,5 and 10bar, having been concluded that phase structure splits unequally between the two phases at pressures across the plateau of the compounds isothermal absorption curve.

Agradecimentos

O sucesso de um projecto não se deve exclusivamente a mim, mas conta com o apoio e a sabedoria de vários intervenientes. Aqui agradeço a todos os que, dentro e fora do Departamento, me apoiaram, ajudaram e contribuíram para que o meu projecto chegasse a bom porto, vencendo as dificuldades que se iam colocando no caminho:

- Ao Prof. Doutor **João Manuel de Sá Campos Gil**, professor do Departamento de Física, o meu orientador, pelo apoio incansável e pela sua paciência e clarividência ao guiar-me na elaboração do projecto, na correcção das minhas falhas e na minha integração no grupo de investigação.
- Ao **Edivagner Ribeiro**, estudante de doutoramento do Departamento de Física e colega de laboratório, pelo apoio e paciência em mostrar-me novos caminhos na projecção da câmara e na resolução de várias dificuldades que foram surgindo.
- Ao **Valdemar Domingos**, estudante de doutoramento do Departamento de Física e também meu colega, pela ajuda que me deu a compreender o sistema volumétrico e as idiossincrasias do seu funcionamento.
- Ao Prof. Doutor **António Adriano Castanhola Batista**, professor do Departamento de Física e investigador do Grupo de Tensões Residuais do CEMDRX do Departamento de Física, pela disponibilidade de que fez uso para que me fosse possível efectuar os difractogramas que concluem esta tese, e sem os quais o projecto teria ficado incompleto.
- Ao Engº. **Rui Alves**, da oficina do Laboratório de Investigação de Partículas, pelo acompanhamento dado na elaboração de um projecto de uma câmara viável.
- Ao Engº. **Nuno Dias**, pelo trabalho feito na maquinação da câmara e pela disponibilidade mostrada para me ajudar a solucionar rapidamente os problemas de alinhamento da câmara.
- Ao Doutor **Pedro Sidónio Pereira da Silva**, investigador do CEMDRX, pela ajuda dada em compreender o programa DICVOL06 que tão útil foi na parte final do projecto.
- Aos elementos das oficinas do LIP, pelo apoio e bons conselhos prestados e pelo bom trabalho feito na construção da câmara.
- E a todas as pessoas que dentro ou fora do Departamento, e em casa, me apoiaram e incentivaram ao longo do ano...

Índice

Índice de Ilustrações

Índice de Tabelas

1 Introdução

1.1 Enquadramento do projecto

1.1.1 Utilização de hidrogénio como meio de armazenamento de energia

A sociedade actual depende enormemente de combustíveis fósseis para o seu normal funcionamento. Os dados mais recentes, compilados pela AIE em 2012 e referentes a 2011, mostram que neste ano o fornecimento de energia primária a nível mundial foi de $12718\ Mtoe$[1] [1]. Deste número 32,4% é fornecido por vários produtos petrolíferos, 27,3% por carvão ou derivados e 21,4% por gás natural. No consumo final as estatísticas são semelhantes, com 41,2% para o petróleo, 9,8% para o carvão e 15,2% para o gás natural, num total global de $8677\ Mtoe$. O sector dos transportes é responsável por 27,3% do consumo final, com 61,5% do petróleo a ser utilizado para este fim.

A quota dos combustíveis fósseis na energia consumida não se alterou drasticamente de 1974 até 2010: de uns estimados 75,8% de $4672\ Mtoe$ totais passou-se para 66,2% de $8677\ Mtoe$ totais. Isto implicou um aumento das emissões de dióxido de carbono a nível global de $15637\ Mt$ em 1974 para $30326\ Mt$ em 2010. Segundo o IPCC [2] as emissões sustentadamente crescentes de CO_2 por actividades humanas desde o início da era Industrial são já as principais responsáveis pelo aquecimento global.

Actualmente o mundo industrializado procura já alternativas que permitam reduzir a extrema dependência de combustíveis fósseis. Esta demanda baseia-se não só no reconhecimento de que a principal causa do aquecimento global são estas fontes de energia mas também na consciência da sua finitude, especialmente no que diz respeito ao petróleo. Previsões da AIE de 2010 apontam dois cenários nos quais a produção de petróleo só se mantém aos níveis actuais através da extracção convencional de reservas não desenvolvidas até hoje e da extracção não-convencional de reservas de petróleo que se apresentam numa forma diferente do crude tradicionalmente extraído de baixas profundidades. Estes novos métodos permitiriam manter e até aumentar o consumo actual, pressionado devido à industrialização – especialmente de vários grandes países asiáticos – mas com um custo ambiental e financeiro bastante superior ao actual.

Várias alternativas têm vindo a ser testadas ao longo dos últimos anos no campo dos transportes. Os transportes rodoviários são aqueles em que introduzir novas fontes de energia pode ser feito com maior rapidez devido à relativa simplicidade na implementação de soluções. Em relação aos combustíveis derivados do petróleo têm-se destacado nos países industrializados alternativas como o gás natural, a electricidade e o hidrogénio, sendo que as duas primeiras são, respectivamente, outro combustível fóssil ou maioritariamente um derivado de combustíveis fósseis.

1.1.2 Características energéticas do hidrogénio

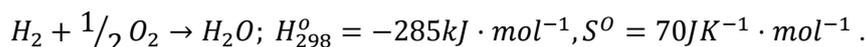
O hidrogénio é o elemento mais leve que se conhece, e em condições de pressão e temperatura normais pode ser armazenado como um gás diatómico (H_2), embora seja mais

[1] Megatoneladas equivalentes de petróleo.

normalmente encontrado associado a átomos como carbono, oxigénio, azoto ou flúor, com os quais participa em inúmeras moléculas orgânicos de grande importância.

O que torna o hidrogénio especialmente desejável para substituir os combustíveis fósseis é, para além da sua capacidade energética, a ausência de emissões poluentes aquando da sua utilização directa.

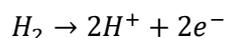
Esta capacidade energética, relativamente elevada, traduz-se no seu calor de combustão, reacção cujo balanço energético é dado por:

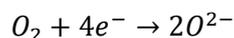
$$H_2 + {}^{1}/_{2}\, O_2 \rightarrow H_2O;\ H^o_{298} = -285 kJ \cdot mol^{-1}, S^O = 70 JK^{-1} \cdot mol^{-1}\ .$$

Nesta equação mostra-se o carácter exotérmico da combustão do hidrogénio que, ao contrário da combustão de hidrocarbonetos, não resulta na emissão de monóxido ou dióxido de carbono.

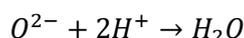
No entanto, se na combustão de hidrogénio se está a gerar energia sob a forma de calor, imediatamente convertível em energia mecânica, também é possível utilizar o hidrogénio como fonte de energia química, convertível em energia eléctrica pelas chamadas pilhas de combustível.

As pilhas de combustível convertem a energia electroquímica em electricidade. São conhecidas desde a década de 30 do século XIX, quando investigadores como William Grove e Christian Schönbein implementaram, independentemente, as primeiras e rudimentares experiências com pilhas de combustível funcionais. O seu funcionamento básico parte da existência de dois eléctrodos, separados por um electrólito mas sujeitos a um fornecimento constante dos gases ou líquidos necessários – nem todas as pilhas de combustível funcionam à base de hidrogénio e oxigénio. Os eléctrodos são porosos e contactam entre si por um circuito externo, mas o electrólito deve ser impermeável aos gases fornecidos.

Nas pilhas de combustível de hidrogénio, este elemento é oxidado no eléctrodo negativo (ânodo); as cargas positivas atravessam o electrólito e os electrões atingem o eléctrodo positivo (cátodo) pelo circuito externo.

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$$

No cátodo o oxigénio reage com electrões:

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$$

Estas reacções permitem o fluxo de corrente no circuito externo e a combinação dos iões de oxigénio com os protões, formando água como produto final:

$$O^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O$$

Numa pilha de combustível a corrente eléctrica é obtida através da conversão da energia livre de Gibbs. A variação desta está relacionada com o número *n* de electrões envolvidos na reacção; a diferença de potencial para uma corrente nula no ânodo e no cátodo está por sua vez dependente daquela energia:

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-, \Delta G = -237 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta U_0 = -\frac{\Delta G}{nF} = 1{,}23V$$

Sendo que *F* é a constante de Faraday.

Uma análise termodinâmica mais detalhada fornece a conclusão de que a conversão galvânica que ocorre numa pilha de combustível é mais eficiente do que a conversão térmica do hidrogénio numa máquina térmica de eficiência máxima (de Carnot, portanto) até um limite de cerca de 1150K [3]. No entanto, as múltiplas resistências dos componentes (eléctrodos e electrólito) e as diferenças entre os potenciais dos eléctrodos e os mínimos necessários para a conversão galvânica ideal provocam perdas no transporte de cargas. A eficiência máxima para pilhas de combustível operadas à temperatura ambiente é assim de cerca de 60% [3].

1.1.3 Desafios do hidrogénio

Apesar das suas aparentes vantagens energéticas, o hidrogénio é um modo de armazenamento relativamente difícil de utilizar. Isto deve-se em parte ao facto de que, apesar de ser o elemento mais abundante do Universo, ele raramente surgir na sua forma pura ou molecular à superfície terrestre, tendo de ser dissociado. A fonte principal de hidrogénio puro é actualmente o metano, um combustível fóssil, e a dissociação deste implica a emissão de dióxido de carbono. Isto faz do hidrogénio um elemento pouco apetecível para utilizar como combustível primário.

A multiplicidade de meios que existem para armazenar hidrogénio significa, no entanto, que este elemento se pode desenvolver a médio prazo como uma alternativa no campo do armazenamento transitório de energia, não só no campo dos transportes mas também na geração de electricidade. Aqui poderá vir a ser utilizado como meio de armazenar energia proveniente de fontes intermitentes, como são muitas das fontes renováveis de energia, ou de fontes cuja geração eléctrica fora de pico está a ser desperdiçada. A última dificuldade neste momento prende-se com a produção do hidrogénio, relativamente ineficiente se comparada com o rendimento das pilhas de combustível.

1.2 Objecto do projecto de dissertação

As promessas de utilização crescente do hidrogénio necessitam, para se materializarem, de conhecimentos firmados no campo do armazenamento e transporte daquele gás. Sendo um dos modos de armazenamento a absorção do hidrogénio por compostos intermetálicos, formando hidretos, o estudo destas substâncias é essencial para o desenho desses contentores de gás.

Assim, os objectivos deste projecto de dissertação passam pela concepção, projecção e construção de um instrumento apto a suportar no seu interior pressões de hidrogénio na vizinhança de 10 bares, e a sua utilização na análise de compostos metálicos hidrogenados através da difracção de raios-X em pó.

Atingir estes objectivos depende da execução de um desenho adequado, que suporte pelo menos 10 bar de pressão mas que possa suportar o dobro em condições limite, que possua

uma interface com boa transmissão de raios-X e cujo interior não possua componentes capazes de interagir com a amostra. Isto vai requerer um trabalho cuidado ao nível do desenho e selecção de materiais do corpo, da interface, e do funcionamento do sistema de gestão da pressão, mas também de selecção, preparação e análise dos compostos intermetálicos a utilizar.

Como se pode ver este objectivo final será um produto das várias fases de investigação e desenho de um instrumento não só funcional, mas que se integra nas características da investigação actualmente em curso sobre armazenamento de hidrogénio.

A câmara desenhada está sujeita a várias condicionantes mas a maior de todas é possivelmente o compromisso a atingir entre a sua funcionalidade e os custos da sua construção, bem como a sua manutenção. Isto leva à conjugação de várias áreas da física e da engenharia, sobretudo na concepção da câmara. Será nesta etapa que são feitas opções sobre a janela da câmara, por exemplo, nas quais se tenta optimizar a relação nem sempre simples entre a sua performance e a sua resistência. Tal também passa pelo estudo analítico e computacional dos vários materiais em opção, bem como escolhas sobre o modo como a geometria externamente condicionada vai afectar o desenho final.

Após a construção e o teste da câmara, o segundo e principal objectivo é utilizá-la para fazer um estudo comparativo das estruturas cristalinas de um hidreto metálico, nomeadamente em diferentes condições de concentração de hidrogénio. Os hidretos continuaram a posicionar-se nos últimos anos como alternativas no armazenamento de hidrogénio em sistemas estacionários, um meio de armazenamento de energia que se espera venha a ter cada vez mais aceitação nos países industrializados, e o seu estudo é fundamental para o desenvolvimento de sistemas de armazenamento eficientes e escaláveis.

2 Revisão da literatura

2.1 Pilhas de combustível

Uma pilha de combustível pode ser construída com recurso a vários materiais, mas a premissa inicial do seu funcionamento deve ser mantida. Actualmente existem seis tipos de pilhas de combustível [3], que podem ser divididas de acordo com o electrólito presente, e que apresentam condições de operação bastante distintas entre si. Aqui faremos apenas uma curta introdução a cada tipo de pilha, dado não ser este o objecto da dissertação.

As pilhas de óxido sólido utilizam óxidos metálicos como electrólitos e são sistemas sólido-gasosos que não envolvem líquidos. Apesar da sua alta eficiência a sua temperatura de operação é bastante alta (a partir dos 760ºC), de forma a permitir a condução de iões O^{2-} pelo electrólito normalmente isolante.

As pilhas de carbonato líquido utilizam sais de carbonato no estado líquido e permitem, dada a elevada temperatura de funcionamento, a reformação de hidrocarbonetos e a separação do hidrogénio daquelas moléculas.

As pilhas de média e baixa temperatura são de construção mais complexa e têm um rendimento ligeiramente menor, mas o menor esforço térmico inerente aumenta a sua durabilidade e aumentam o espectro de potenciais aplicações, como transportes ou geração local de energia. A menor temperatura implica, contudo, a utilização de catalisadores mais dispendiosos no eléctrodo.

A pilha de combustível de ácido fosfórico tem uma construção relativamente simples e boas características químicas, térmicas e eléctricas, o que ajuda a explicar a sua disseminação em anos recentes. Necessita, contudo, de platina como agente catalisador da electrólise, o que já não se pode afirmar relativamente às pilhas de combustível alcalinas. Estas operam a cerca de 80ºC e podem utilizar prata ou níquel como catalisadores, possuindo ainda uma dinâmica mais rápida nas reacções de redução do oxigénio relativamente às pilhas de ácido fosfórico.

Um outro tipo de pilhas que tem vindo a registar uma rápida ascensão comercial são as pilhas de polímero electrolítico. Apesar de também necessitarem de platina para o seu funcionamento, a sua densidade energética superior, a sua baixa temperatura de operação (de 40 a 90 graus centígrados) e a sua dinâmica de reacção rápida fazem destas pilhas potenciais candidatas a fornecedoras de energia em aplicações de transportes, sobretudo automóveis.

Existe ainda um sexto tipo de pilhas de combustível, o qual tem como princípio a transformação directa de metano em hidrogénio e a sua conversão em electricidade.

2.2 Modos de armazenamento de hidrogénio

2.2.1 Características físicas à temperatura e pressão ambientais

Em condições normais de pressão e temperatura – a uma atmosfera e 298,15K – o hidrogénio apresenta-se como um gás incolor e imperceptível. No entanto, se atentarmos às suas propriedades físicas pode verificar-se rapidamente que a sua manipulação e armazenamento de volumes e massas deste elemento é uma potencial fonte de problemas. Apesar da sua razoável densidade energética molar, que se traduz numa densidade energética

mássica muito prometedora, o hidrogénio gasoso, ou seja molecular, tem uma densidade muito baixa, de apenas 0,0899 kg/m^3 a 273,15K – comparar por exemplo com o metano, que tem uma densidade de $0{,}6556\, kg/m^3$ e uma entalpia de combustão $H_{298}^o = -890{,}3 kJ \cdot mol^{-1}$ [3].

Para que o hidrogénio possa ser utilizado como uma fonte de energia a uma escala aceitável é pois necessário armazena-lo num volume menor do que o seu volume à temperatura ambiente, maximizando as suas densidades volumétrica e gravimétrica.

2.2.2 Cilindros de alta pressão

Tradicionalmente o armazenamento de hidrogénio tem sido feito com recurso a cilindros capazes de suportar altas pressões, até $20MPa$ nos sistemas de armazenamento industriais. Com os novos cilindros de materiais compósitos, no interior dos quais pode ser exercida uma pressão de até $80MPa$, a densidade volumétrica é de $33\, kg/m^{-3}$, cerca de metade da densidade volumétrica do hidrogénio líquido criogénico.

A densidade gravimétrica pode chegar aos 13%, mas é limitada pelo compromisso entre pressão e espessura das paredes do cilindro de modo a não aumentar demasiado a massa deste [4]. Embora possam ser construídos em aço inoxidável de alta resistência, tipicamente AISI 316 ou 316L, a maioria dos cilindros são agora de materiais compósitos, com uma configuração de cascos compostos por três camadas de modo a aumentar a segurança. Isto é essencial para estender a utilização de hidrogénio a domínios como os edifícios comerciais ou residenciais.

2.2.3 Liquefacção do hidrogénio

O armazenamento de hidrogénio líquido é feito a $21{,}2K$ à pressão ambiente. Apesar de este método apresentar uma densidade volumétrica de $70{,}8\, kg/m^{-3}$ e uma densidade gravimétrica quase imbatível (quase 100% se considerarmos que podemos expandir indefinidamente o recipiente), o processo de liquefacção consome muita energia – o equivalente a 40% da energia libertada na combustão do hidrogénio pode ter de ser despendido para liquefazer e arrefecer hidrogénio de 300K para 21,2K [4]. A evaporação é também outra preocupação – para tanques pequenos, de $50m^3$, pode perder-se 0,4% do volume por dia, embora o rácio de evaporação diminua para tanques maiores devido ao aumento do rácio volume-superfície.

2.2.4 Fenómenos de absorção de hidrogénio

2.2.4.1 Fisisorção

No fenómeno da adsorção física, ou fisisorção, o hidrogénio gasoso, H_2, liga-se à superfície de outro material sem ter de alterar a sua estrutura e dissociar-se em hidrogénio atómico (embora também se possa registar fisisorção de hidrogénio atómico). Esta ligação é possível devido a forças de van der Waals fracas que actuam entre o material e o hidrogénio, devido sobretudo a dipolos transitórios que se formam devido à circulação de electrões livres na superfície do material. O poço de potencial criado a uma distância molecular da molécula de gás tem um valor baixo, menor que $10\, kJ/mol$. A camada superficial única de átomos de hidrogénio tem um limite de concentração tal que a distância intermolecular do H_2 adsorvido

é igual à distância intermolecular do H_2 líquido. Isto significa que, para materiais com altas áreas específicas, a fisisorção poderá ser uma alternativa .

2.2.4.2 Quimisorção

Na quimisorção (do termo inglês *chemisorption*) o hidrogénio ultrapassa o poço de potencial da fisisorção e a barreira de dissociação, formando ligações covalentes com os átomos superficiais. Por este motivo a quimisorção é mais lenta do que a fisisorção e requer uma energia de activação maior, sendo normalmente precedida daquela [4]. Outra desvantagem da quimisorção é a necessidade de activação para a remoção do gás, embora a ocupação de todas as ligações química vazias signifique uma adsorção de hidrogénio bastante superior por este processo.

2.2.4.3 Hidretos: metálicos, intermetálicos e complexos

Os hidretos são formados pela reacção do hidrogénio com metais, ligas intermetálicas ou outros compostos similares. A distinção entre tipos de hidretos é fluida e depende sobretudo da electronegatividade de cada hidreto. Os hidretos metálicos binários (hidrogénio e metal) são geralmente formados por metais de transição e retêm boa condutividade eléctrica. Nestes hidretos a estrutura cristalina mantém a sua forma original, mas os seus interstícios tendem a ser ocupados por átomos de hidrogénio – donde provém o seu nome alternativo de hidretos intersticiais.

2.2.4.3.1 Absorção do hidrogénio

Após ultrapassarem a barreira de potencial da dissociação os átomos de hidrogénio são adsorvidos na superfície. A difusão intersticial dá-se numa primeira fase de modo exotérmico, com o hidrogénio a dissolver-se simplesmente na fase sólida. Para concentrações atómicas $(H/M) > 0{,}1$, a interacção $H - H$ começa a impor-se e torna-se necessário fornecer energia ao sistema para expandir a hidridação do metal [4].

Quando o processo de hidridação está finalizado, i.e. todos os pontos da rede cristalina aptos a receber um átomo de hidrogénio foram ocupados, verifica-se geralmente uma concentração $(H/M) \approx 1$ – a estequiometria exacta do hidreto formado pode ser bastante variável, mesmo entre hidretos semelhantes.

2.3 Resistência mecânica dos materiais

O estudo das tensões a suportar pela câmara, e principalmente pela janela de transmissão de raios-X, implica a utilização de alguns conceitos de mecânica estática e de resistência dos materiais, dos quais farei uma revisão nesta secção. Em destaque está o tratamento dado aos cálculos efectuados sobre placas planas, que serão cruciais para definir qual o material a utilizar na janela.

Os tópicos a abordar nesta secção serão os seguintes:

- Tensões normais, superficiais e de corte
- Critério de von Mises para a plastificação de materiais
- Módulo de Young
- Lei de Hooke
- Placas planas – tensões e deslocamentos

A tensão mecânica exercida sobre um corpo é, na mais simples das acepções, uma medida da força interna que actua sobre um corpo deformável. Estas forças internas surgem como reacção a forças externas, mecânicas ou outras, que actuam sobre esse corpo. Na mecânica de meios contínuos os corpos deformáveis são tratados como um contínuo de partículas e as forças internas analisados ao longo de uma secção de corte de um corpo podem não se distribuir uniformemente. No entanto podem ser divididas em duas componentes, as tensões normais e as tensões de corte.

2.3.1 Tensão normal

A tensão normal é a força média exercida por unidade de área numa superfície e normal a esta. Por exemplo, num prisma quadrangular sob tensões de tracção ou compressão, a análise de um plano interno normal à direcção daquelas tensões mostraria um perfil de tensões pontuais diferente para cada plano normal escolhido ao longo do prisma. Uma tensão média pode ser utilizada, correspondendo ao quociente entre força e área da secção (supondo que os planos são iguais entre si).

2.3.2 Tensão de corte

Uma tensão de corte está aplicada tangencialmente à superfície. Aqui os planos analisados são paralelos à força aplicada, e tal como no caso anterior as tensões internas não são constantes ao longo de cada plano.

2.3.3 Modelação de tensões

A óbvia variação das tensões ao longo de um sólido levou à definição de um modelo de tensões que faz uso de um tensor, σ, para descrever todos os tipos de tensões em qualquer ponto do sólido [5]:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Em que $\tau_{12} = \tau_{21},\ \tau_{23} = \tau_{32}\ e\ \tau_{13} = \tau_{31}$ se o corpo estiver em equilíbrio em relação às forças exteriores [5].

Para cada ponto de um sólido podem ser definidos três planos, os planos principais, com vectores normais em relação aos quais podem ser definidos três vectores de tensão ortogonais [5]. Esta representação dispensa a utilização de componentes de corte e permite a definição de um sistema de coordenadas externo colinear com o dos vectores principais, pelo que o tensor pode ser reduzido a:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix}$$

A partir destas tensões principais podem ser formadas as três invariantes de tensões:

$$I_1 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3$$

$$I_2 = \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_1$$

$$I_3 = \sigma_1\sigma_2\sigma_3$$

Como é possível descrever um tensor de tensões através da soma de dois tensores, um hidrostático e outro de distorção, as invariantes deste último, o tensor desviador das tensões, podem ser descritas pelas invariantes do tensor de Cauchy:

$$J_1 = 0$$

$$J_2 = \frac{1}{3}I_1^2 - I_2$$

$$J_3 = \frac{2}{27}I_1^3 - \frac{1}{3}I_1 I_2 + I_3$$

2.3.3.1 Critério de von Mises para a tensão de cedência

A tensão de cedência é a tensão a partir da qual a deformação de um material deixa de ser elástica e passa a ser plástica, originando deformações permanentes no mesmo. Apesar de ser possível calcular as tensões a que um sólido está sujeito em determinadas situações e compará-las com a situação de ruptura, em termos de projecção é mais seguro utilizar um critério de cedência mais rigoroso.

O critério de cedência de von Mises providencia um limite para as tensões a que o sólido pode estar sujeito antes de ceder através da invariante J_2 do tensor desviador das tensões [6, 7]. Se a tensão de von Mises σ_v for igualada à tensão de cedência do material temos que

$$\sigma_v = \sigma_y = \sqrt{3J_2}$$

$$\sigma_v^2 = 3J_2 = \frac{1}{2}[(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6(\sigma_{23}^2 + \sigma_{31}^2 + \sigma_{12}^2)]$$

Esta condição descreve a tensão de cedência em função de todos os componentes do tensor de tensões, o que permite a sua simplificação, por exemplo, em situações de cargas unidimensionais.

2.3.4 Módulo de Young e Lei de Hooke

A quantificação da deformação de um material sob forças uniaxiais é feita utilizando o módulo de Young, denotado por E. Para uma dada direcção, o módulo de Young é definido pela tensão de compressão ou tracção σ aplicada necessária para deformar o material por uma certa percentagem da sua dimensão nessa direcção, denotada por ϵ. Esta última é adimensional, logo o módulo de Young tem unidades de força por unidade de área.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

A lei que descreve a elasticidade dos materiais está ligada à modelação dos tensores de tensões de um sólido, pelo que pode ser descrita em função daqueles. Para a direcção do eixo dos xx, descrita como atrás por 11, o tensor de deformação é dado por [6]

$$\epsilon_{11} = \frac{1}{E}[\sigma_{11} - \nu(\sigma_{22} + \sigma_{33})]$$

Sendo ν o coeficiente de Poisson (adimensional). Este relaciona a deformação na direcção da tensão aplicada com deformações transversais à mesma:

$$\nu = \frac{d\epsilon_{transv}}{d\epsilon_{axial}}$$

Para deformações bidimensionais, por exemplo no plano xy

$$\epsilon_{12} = \frac{1}{2G}\sigma_{12}$$

G é o módulo de rigidez para as tensões de corte. Para materiais isotrópicos, G é directamente relacionável com E e o coeficiente de Poisson:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

2.3.5 Deslocamento de placas planas

Uma placa plana é um componente estrutural de um sistema mecânico que se caracteriza por uma espessura bastante inferior às dimensões da largura e comprimento, cuja superfície média entre topo e base esteja num plano e seja paralela à direcção da espessura. Aqui designaremos o plano da superfície da placa o plano de xy, com o eixo dos zz a representar a espessura.

O estudo de placas planas implica, na maioria dos casos, que cada placa seja constituída por um material isotrópico e, preferivelmente, de espessura constante ao longo da superfície.

Quando sujeita a tensões, uma placa plana fica sujeita a um conjunto de forças, momentos e tracções que têm de se equilibrar entre si de forma a obter resultantes nulas.

Para placas planas rectangulares fixas, as condições exigidas são deslocamentos axial e planar nulos nas bordas. Apesar de não poder ser descrita a variação da tensão ao longo da placa, podem obter-se a tensão e o deslocamento máximos sujeitos à placa, bem como a tensão máxima na região fronteira da mesma – localizada no ponto médio da face mais longa. Estas grandezas podem ser calculadas a partir de um modelo simplificado, que exige apenas que o deslocamento normal da placa não ultrapasse metade da sua espessura [6].

Assim a tensão máxima, encontrada no ponto médio da borda mais longa, é dada por [6]

$$\sigma_{max} = \frac{-\beta_1 q b^2}{t^2}$$

Com q o módulo da tensão (ou pressão) uniformemente exercida sobre a placa, b a sua menor dimensão, β_1 um parâmetro definido pelo quociente a/b e t a espessura. No centro da placa [6], a tensão σ e o deslocamento normal w_{max} são dadas por

$$\sigma = \frac{\beta_2 q b^2}{t^2} \; e \; w_{max} = \frac{\alpha q b^4}{E t^3}$$

Em que β_2 e α também dependem de a/b, sendo E o módulo de Young do material da placa.

2.4 Rede cristalina de um sólido

Num sólido cristalino os átomos estão dispostos numa rede tridimensional repetitiva que corresponde à menor energia de interacção entre eles. A estrutura cristalina de um sólido pode pois ser definida pela repetição infinita da sua célula unitária, um volume limitado por nodos da rede (átomos) e definido por até três vectores fundamentais, e vários ângulos entre vectores, cujas amplitudes máximas e entre si variam de sistema para sistema. No total existem sete sistemas cristalográficos, e nestes podem definir-se catorze redes de Bravais, cada uma delas definida por três vectores fundamentais e por diferentes comprimentos de cada vector e ângulos entre os vectores. Estes podem ser utilizados para construir um vector $\vec{R}$ de posição na rede cristalina:

$$\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$$

Os vectores fundamentais $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ provêm da definição das redes de Bravais como combinações entre os sete sistemas cristalográficos e os quatro modos de distribuição de pontos de rede existentes; esta é a razão pela qual são mais numerosas do que os sistemas cristalográficos.

A importância da célula unitária não se esgota na definição da rede. Os planos que intersectam a rede cristalina podem ser definidos pelos índices de Miller $(hk\ell)$, que dependem dos planos que cortam. Usando os vectores fundamentais como eixos de um sistema de coordenadas (x, y, z), temos que um plano que intersecte algum ponto da rede vai intersectar aqueles planos em coordenadas $(x, 0,0)$, $(0, y, 0)$ e $(0,0, z)$. Os índices h, k e ℓ são os menores inteiros que satisfazem, respectivamente, $\frac{1}{x}$, $\frac{1}{y}$ e $\frac{1}{z}$ para $x < a, y < b$ e $z < c$. Assim, o índice h dá-nos o número de vezes que o plano corta o vector fundamental $\vec{a}$ numa célula unitária, k o número de vezes que o faz em relação a $\vec{b}$ e ℓ em relação a $\vec{c}$.

Os índices de Miller são utilizados na difracção de raios-X para indexar a energia reflectida numa dada direcção a um determinado plano de átomos, sendo a variação dessa direcção crucial para determinar modificações na estrutura ou dimensões da rede cristalina.

2.5 Influência do hidrogénio sobre as substâncias aceitadoras

A concentração de átomos intersticiais provoca uma expansão da rede cristalina que se traduz num aumento das dimensões macroscópicas da amostra. A consequência é a criação de tensões na rede cristalina original, provocando a desagregação do hidreto. O resultado final é um pó de dimensões variáveis, normalmente micrométricas.

Isto é resultado do aumento de volume da rede por cada átomo de hidrogénio incorporado [7].

Por cada átomo intersticial que entra na rede cristalina do sólido há uma expansão equivalente da mesma. Pode dizer-se que o volume necessário para acomodar mais um átomo intersticial, Δv, está relacionado com a expansão do parâmetro de rede Δa através da variação da concentração de intersticiais por átomos da rede, Δc. Para cristais cúbicos, a relação passa pela definição do factor dimensional $\lambda = a^{-1}(\Delta a/\Delta c)$, com $\Delta v = 3\lambda$.

O campo de tensões criado por um grande número de átomos de hidrogénio intersticiais vai distribuir-se uniformemente através da estrutura cristalina e levar a uma alteração do volume global. Esta está relacionada com o volume ocupado por cada átomo metálico, Ω. Ainda para cristais cúbicos, a variação microscópica é dada por $\Delta V/V = c(\Delta v/\Omega)$ [7]. A variação de uma das dimensões da estrutura do cristal pode ser medida através da difracção de pó, o processo pelo qual serão estudados os hidretos metálicos a abordar, e relacionada com a alteração macroscópica do volume da amostra utilizada, bem como com as diferentes concentrações de hidrogénio utilizadas nos testes.

2.5.1 Activação de um hidreto intermetálico

Tal como referido na secção 2.2.4, existem dois modos fundamentais de armazenamento de hidrogénio por uma amostra de um metal ou liga intermetálica. A fisisorção não está muito dependente da energia fornecida ao sistema para que a associação das moléculas de H_2 à rede tome lugar, mas a percentagem gravimétrica de hidrogénio armazenado está muito dependente da superfície disponível, consequentemente da granularidade da amostra utilizada.

Na quimisorção, por outro lado, a absorção está mais dependente da massa e volumes da amostra, mas a necessidade de dissociação prévia do H_2 implica a disponibilização de energia à amostra. Se a amostra for virgem, isto é, nunca tiver sido activada, a energia necessária pode ser muito superior, ao ponto de uma pressão de gás muito elevada não ser suficiente; nestes casos é necessário aquecer a amostra. No entanto, para ligas metálicas a activação pode ser facilitada pela incorporação superestequiométrica do metal que se vai associar ao hidrogénio.

Este é o caso, por exemplo, do $FeTi$, uma liga intermetálica extensivamente estudada no âmbito do armazenamento de hidrogénio. A liga estequiometricamente equilibrada é bastante difícil de activar, requerendo aquecimento temperaturas próximas de $400°\text{C}$ para que tal aconteça a uma pressão atmosférica de hidrogénio [8]. No entanto, pesquisas efectuadas a partir dos anos 80 concluíram que a activação é possível à temperatura ambiente se o rácio estequiométrico de titânio for superior ao de ferro, quer aumentando a quantidade do primeiro [9] ou diminuindo a do segundo elemento [10]. Neste último caso a fonte consultada dá-nos as propriedades de um hidreto cuja estequiometria de Ferro foi parcialmente substituída por Ni, Co, ou Al, verificando-se que no caso dos dois primeiros metais a activação se torna mais fácil (exigindo menos energia) e no segundo caso mais difícil. Isto está relacionado com as entalpias de formação dos hidretos em cada caso, e com o volume ocupado na rede pelo átomo de substituição, que no caso do alumínio é superior ao dos outros metais de substituição do Fe.

Para além da inclusão de metais de substituição (ou de sobreposição) num hidreto metálico puro, há ainda que ter em conta o envenenamento superficial dos hidretos devido a exposição ao ar. Esta é responsável pela criação de uma camada de óxidos na superfície do hidreto que vai impedir a dissociação e absorção de hidrogénio no interior do material; o efeito é especialmente evidente no $FeTi$ porque este, uma vez inactivado devido a envenenamento, tem de ser activado de novo a altas pressões ou altas temperaturas [8]. Se repetido várias vezes este processo pode promover a segregação superficial dos dois metais e a criação de fases de óxidos, diminuindo irreversivelmente a capacidade de absorção de hidrogénio de uma

liga intermetálica. Nos estudos de ciclagem de hidretos este é um problema pouco importante, já que as amostras são bem protegidas do exterior ao longo de um grande número de ciclos de carga e descarga. Qualquer perda de capacidade de armazenamento ficará assim a dever-se à desagregação da amostra. Na difractometria, no entanto, a exposição intercalar das amostras ao ar pode criar um problema no que respeita à sua activação antes da aquisição de dados, dado que o sistema não é estanque e tem de ser aberto ao exterior para remoção e colocação das substâncias.

2.6 Utilização de raios-X para determinar a estrutura cristalina de um sólido

2.6.1 Produção de raios-X

A produção de raios-X é feita acelerando electrões provenientes de uma fonte termiónica com um potencial eléctrico elevado que permite projectá-los contra um alvo metálico. Isto ioniza um electrão das camadas internas – normalmente da orbital 1s – cujo nível vai ser ocupado por um electrão das camadas superiores. A energia que este liberta sob a forma de radiação constitui os raios-X.

O espectro de emissão de uma fonte de raios-X é constituíd0 por duas partes bem distintas. A primeira é um espectro contínuo, formado por radiação de travagem ou *Bremsstrahlung* proveniente dos electrões ejectados pelos electrões incidentes, e que são desacelerados ao passarem perto dos núcleos metálicos vizinhos. A intensidade deste espectro decai à medida que o comprimento de onda analisado se aproxima da energia máxima dos electrões acelerados pela fonte de alta voltagem, pelo que a frequência de corte inferior depende directamente da tensão eléctrica.

A segunda parte do espectro, que se sobrepõe à primeira, são os picos da emissão característica do metal do alvo. Quando um electrão das camadas superiores ocupa o lugar deixado vago pelo electrão ejectado vai emitir um fotão. Se ocupar a primeira orbital (n=1) a linha de emissão é uma linha K (com índices variáveis de acordo com a orbital de origem do electrão). Se ocupar a segunda orbital (n=2) a emissão é designada por linha L.

Na maioria dos difractómetros a radiação utilizada é a linha $K\alpha_1$ do Cobre, produzida por uma transição entre a orbital $2p_{3/2}$ e a $1s$. O comprimento de onda da radiação é de 1,5406 Å. Para além deste pico, o Cobre origina ainda um pico $K\beta$, resultado da transição $3p \rightarrow 1s$ e com um comprimento de onda de 1,3922 Å, e um pico $K\alpha_2$ de energia muito próxima à do pico $K\alpha_1$, resultado da transição $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ e com um comprimento de onda de 1,5444 Å. Destes dois o primeiro é eliminado pela resolução em energia do detector, ou opticamente por um monocromador colocado após o emissor ser eliminado opticamente antes de incidir sobre a amostra. O segundo, devido à energia muito próxima da da radiação de interesse, pode ser eliminado por um filtro, mas tal geralmente não é efectuado devido à atenuação colateral da linha $K\alpha_1$. Assim os picos provocados pela linha $K\alpha_2$ podem ser eliminados na análise computacional dos dados de difractometria, excluindo-os do resultado final.

2.6.2 Absorção de radiação por um meio e Lei de Beer-Lambert

A absorção de radiação por um meio é uma das interacções possíveis entre radiação e matéria e é caracterizada pela perda de energia dos fotões para os átomos que compõem o meio, convertendo-se energia electromagnética em, na maioria das vezes, calor (sob a forma de fonões). Na transmissão de radiação através de matéria parte da energia radiante é inevitavelmente perdida devido aos mecanismos de absorção, bem como a dispersão elástica ou inelástica devido a colisões com centros de dispersão constituídos por qualquer partícula subatómica do meio.

A eficácia de transmissão de radiação electromagnética através de um meio é função da probabilidade das moléculas desse meio interagirem com os fotões da radiação incidente. A formulação da transmissão de radiação através de um gás é dada pela lei de Beer-Lambert [11], que relaciona a intensidade de uma radiação incidente num meio com a distância que já percorreu nesse meio:

$$I(\ell) = I_0 e^{-\mu\ell}$$

- I é a intensidade (energia por unidade de tempo) da radiação medida em ℓ;
- I_0 é a intensidade da radiação incidente;
- ℓ é o comprimento de penetração da radiação na matéria;
- μ é o coeficiente de absorção linear do material no qual a radiação incide.

A Lei de Beer-Lambert dá-nos uma relação directa entre a intensidade (logo a energia) incidente e a transmitida. A transmissão é simplesmente $T = I/I_0$. No caso de ser utilizado o coeficiente de atenuação de massa a lei pode reescrever-se

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho\ell}$$

A transmissão da radiação X, tal como outros tipos de radiação, varia com a energia de cada fotão e geralmente aumenta para raios-X mais energéticos, ao passo que o coeficiente de atenuação de massa varia com o número atómico do material em questão.

2.6.3 Difracção de raios-X

Na incidência de radiação, nomeadamente raios-X, sobre uma rede periódica verifica-se que a dispersão origina radiação intensa para determinados ângulos – interferência construtiva – e quase nula para outros – a interferência destrutiva. Os picos de intensidade podem ser relacionados com determinados planos de Miller de um cristal e com a sua multiplicação com manutenção de características ao longo do cristal. Os raios-X vão assim ser reflectidos por estes planos a um ângulo que obedeça à Lei de Bragg [12]:

$$2d_{hk\ell} \sin\theta_{hk\ell} = n\lambda$$

Com n inteiro, λ o comprimento de onda da radiação incidente, $d_{hk\ell}$ a distância entre dois planos sucessivos definidos pelos índices $(hk\ell)$ e $\theta_{hk\ell}$ metade do ângulo de dispersão entre radiação incidente e difractada. Assim pode inferir-se desde já que a difracção só é um

processo útil para radiações com comprimentos de onda próximos dos vários valores de distâncias interplanares que se prevêem para o sólido em estudo.

Na difracção de hidretos sob a forma de pó a informação obtida pelo detector é a intensidade relativa para a menor resolução angular desse detector. Esta informação é mais difícil de processar do que a informação dada pela difracção de um monocristal porque num pó os diversos cristais que o compõem apresentam orientações aleatórias em relação à radiação incidente. O resultado final são picos ao longo de um eixo de ângulos, que apresentam várias sobreposições entre ângulos de Bragg quase iguais, mas difractados por planos $hk\ell$ bastante diferentes [12]. No entanto, em ambos os casos pode afirmar-se que a intensidade da radiação difractada por um dado plano $hk\ell$ depende do arranjo dos átomos, o que pode ser traduzido fazendo $I_{hk\ell} \propto |F_{hk\ell}|^2$

O factor de estrutura $F_{hk\ell}$ é dado por [12]

$$F_{hk\ell} = \sum_{j=1}^{N} f_j exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + \ell z_j\right] exp\left[-B_j \sin^2\theta/\lambda^2\right]$$

Onde f_j é o factor de dispersão atómica, que depende tanto da radiação como dos elementos da rede cristalina. N é o número de átomos na célula unitária, $x_j, y_j\ e\ z_j$ são as coordenadas fraccionárias do átomo j na célula unitária, B_j é o deslocamento isotrópico do átomo j tal como $B_j = 8\pi^2(\bar{u}^2)^j - (\bar{u}^2)$ é o valor quadrático médio do desvio do átomo j da sua posição de equilíbrio em Å^2.

A difracção de raios-X é feita utilizando radiação com um comprimento de onda entre os 0,1 e os 100Å [12]. A popularidade dos difractómetros de raios-X deve-se à sua simplicidade relativamente aos difractómetros de neutrões e ao facto de a interacção da radiação X com a matéria ser mais provável do que no caso dos neutrões. No entanto isto também limita a sua aplicação, dado que o ambiente onde são colocadas as amostras não pode apresentar grandes diferenças de pressão ou temperatura em relação à fonte de radiação. Condições adversas requerem contentores de amostras reforçados, o que aumenta a probabilidade de dispersão de raios-X na superfície do contentor e um sinal útil menor, se não mesmo inútil. Isto porque o factor de dispersão dos raios-X é proporcional ao número atómico Z dos elementos, o que não acontece com os neutrões.

2.6.4 Técnicas de difractometria de pó

A difractometria utiliza a informação dada pela difracção de raios-X por um material para analisar as propriedades desse material. Tal como referido anteriormente, a dispersão angular dos raios-X por um cristal está dependente das distâncias interplanares $d_{hk\ell}$ e da sua estrutura cristalina, que através do factor de estrutura $F_{hk\ell}$ influencia a intensidade difractada por um determinado plano $hk\ell$.

Num monocristal, isto significa que um feixe de radiação monocromática vai gerar um conjunto de reflexões pré-determinadas pela difracção de acordo com a Lei de Bragg, e a medição dos ângulos resume-se a encontrar um plano $hk\ell$ conhecido cuja reflexão possa servir de referência. Os feixes difractados vão manter parte da coerência original, e em

princípio a cada feixe corresponde um plano $hk\ell$ diferente – excepção feita às moléculas muito complexas, nas quais pode haver sobreposição de reflexões de diferentes ângulos.

Quando se reduz um cristal a pó, vai-se criar um grande número de cristais que, para uma amostra fixa, têm orientações quase aleatórias. Quando se incide um feixe monocromático de raios-X neste tipo de amostras, a pulverização idealmente aleatória vai originar a reflexão da radiação em cones com vértice na amostra. Cada cone é o resultado da reflexão da radiação por um dado ângulo de Bragg, e o efeito é o mesmo do varrimento de um monocristal por um feixe em todos os ângulos possíveis [13].

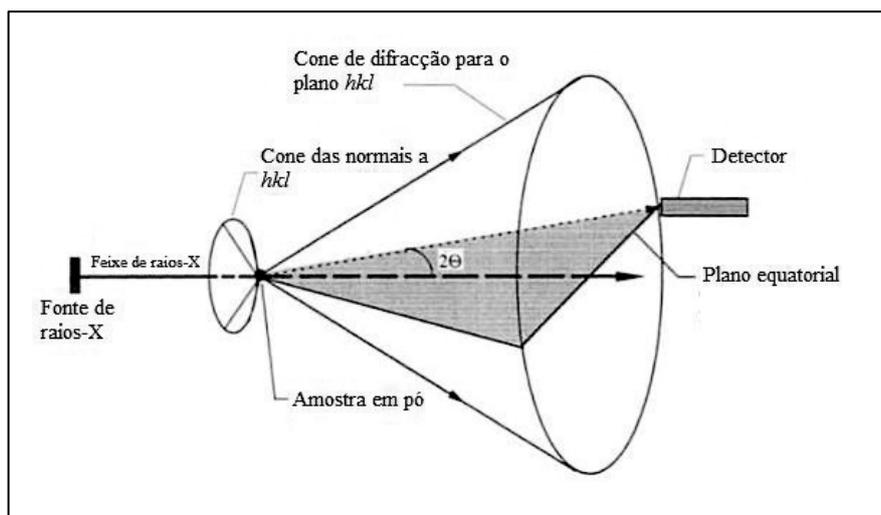



Figura 2-1 - Esquema dos Cones de Debye-Scherrer gerados pela difracção de pó – adaptado de [14]

Se for colocado um filme detector ao longo do plano equatorial, é possível determinar qualitativamente quais os ângulos para os quais a reflexão de Bragg é mais intensa.

Em difractometria existem assim três métodos generalizados para efectuar uma medida de dispersão angular ao longo de uma gama de ângulos: a geometria de Debye-Scherrer, a geometria de Seeman-Bohlin e a de Bragg-Brentano.

Na geometria Debye-Scherrer a amostra, contida num tubo capilar, é colocada no eixo central de um cilindro cujas paredes são constituídas por filme fotográfico, sensível à radiação difractada, ou um sensor de posição flexível. Este método, desenvolvido a partir de 1916, tem como principal vantagem o facto de, ao colocar a amostra no suporte, este poder ser rodado de modo a obter vários conjuntos de dados. Esta multiplicidade de dados vai depois ser útil para atenuar a proeminência de alguns picos em certos ângulos. A disposição dos cristais no pó, desejavelmente aleatória mas na realidade com uma orientação preferida, vai provocar esses picos, que poderiam distorcer as leituras de intensidade em função dos ângulos.

O método Seeman-Bohlin utiliza uma montagem bastante diferente. O feixe de radiação é colimado por uma fenda colocada no perímetro de uma circunferência, que partilha com a amostra e com o filme ou o grupo detector. Esta geometria obriga quaisquer feixes divergentes provenientes da “fonte pontual”, e reflectidos pelo mesmo plano hkl da amostra, a convergirem para um ponto do mesmo perímetro, ou seja sobre o detector. No entanto,

também obriga a corrigir a intensidade da radiação detectada (se a detecção for quantitativa) para as diferentes distâncias percorridas pela radiação reflectida a diferentes ângulos.

O método de Guinier é um desenvolvimento do de Seeman-Bohlin no qual a fonte pontual no perímetro do círculo de focagem é criada focando a radiação X depois de esta ser reflectida por um monocromador na superfície do seu próprio círculo de focagem (que intersecta o círculo principal na fenda de colimação). Esta montagem pode ser feita para gerar difracção por reflexão ou por transmissão e assegura uma radiação incidente menos ruidosa, permitindo filtrar a linha $K\alpha_2$ e transmitir a energeticamente próxima $K\alpha_1$.

O último método, e o mais utilizado actualmente, é o de Bragg-Brentano. Neste método, fonte e detector de raios-X (ou a fenda colimadora que o precede) estão sobre as mesmas duas circunferências, de focagem e do goniómetro. A amostra está tangente à circunferência de focagem, pelo que o detector só pode detectar uma reflexão em foco se o vector normal à superfície da amostra bissectar o ângulo entre radiação incidente e detectada [14]. Isto implica a movimentação do detector por um ângulo 2θ para cada rotação de valor θ da fonte. A intensidade das reflexões dos raios-X pelo pó é medida apenas uma vez para cada valor do ângulo de reflexão, 2θ.

Figura 2-2 - Esquema de um difractómetro com geometria Bragg-Brentano (adaptado de [14])

A principal vantagem dos difractómetros com geometria Bragg-Brentano, para além da simplicidade da sua operação – que permite o varrimento sequencial dos ângulos desejados – é a possibilidade de manter a fonte, a amostra e o detector sempre na tangente do círculo de focagem, o que garante que as distâncias entre a amostra e a fonte e a amostra e o detector são iguais. Para além disso, a utilização de um detector em vez de um grupo de detectores garante que a informação é directamente convertida em picos unidimensionais e não sofre das variações que poderiam ser introduzidas pela utilização de um grupo de detectores, como seria necessário nas geometrias abordadas anteriormente. Esta é a geometria utilizada pelo difractómetro utilizado no projecto para analisar os hidretos.

A radiação que sai do ânodo da fonte de raios-X possui geralmente vários picos de diferentes comprimentos de onda; se incidissem na amostra, as diferentes radiações tornariam os dados da difractometria muito difíceis de analisar. A radiação emitida pela fonte é colimada

com uma fenda de Soller de lâminas paralelas. Após incidir na amostra e ser reflectida (difractada) a radiação passa por um monocromador, que no caso da radiação-X do Cobre filtra o pico K_β. A linha K_α tem picos a duas energias, mas neste caso não é possível filtrar uma delas devido à pequena diferença. Geralmente este problema é atenuado pela análise de dados subsequente.

2.7 Bibliografia

[1] International Energy Agency (IEA), "2012 Key World Energy Statistics," Relatório, IEA, 2012. [Online]. Disponível em: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/kwes.pdf. [Acedido em 29 1 2013].

[2] C. W. Team, R. Pachauri and A. Reisinger, "Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change," Relatório, IPCC, Geneva, 2007.

[3] A. K. Friedrich, F. N. Büchi, Z. Peng Li, G. Kiesgen, D. C. Leinhos, H. S. Rottengruber, R. C. Bowman Jr. and B. V. Ratnakumar, "Applications," in *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Weinheim, Wiley-VCH, 2008.

[4] A. Züttel, M. Hirscher, B. Panella, K. Yvon, S.-i. Orimo, B. Bogdanovic, M. Felderhoff, F. Schüth, A. Borgschulte, S. Goetze, S. Suda and K, "Hydrogen Storage," in *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Weinheim, Wiley-VCG, 2008.

[5] W.-F. Chen and D.-J. Han, Plasticity for Structural Engineers, J. Ross Publishing, 2007.

[6] W. C. Young and R. G. Budynas, "Roark's Formulas for Stress and Strain," in *Flat Plates*, New York, McGraw-Hill, 2002, pp. 427-524.

[7] P. Hans, "Lattice Strains due to Hydrogen in Metals," in *Hydrogen in Metals I - Basic Properties*, Springer-Verlag, 1978.

[8] L. Schlapbach and T. Riesterer, "The Activation of FeTi for Hydrogen Absoprtion," *Applied Physics A,* vol. 32, pp. 169-182, 01 12 1983.

[9] X. Wang, R. Chen, C. Chen and Q. Wang, "Hydrogen storage properties of TixFe + y wt.% La and its use in metal hydride hydrogen compressor," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 425, pp. 291-295, 30 11 2006.

[10] S.-M. Lee and T.-P. Perng, "Correlation of substitutional solid solution with hydrogenation properties of TiFe(1-x)M(M5Ni, Co, Al) alloys," *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 291, pp. 254-261, 27 09 1999.

[11] E. Hecht, Óptica, Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.

[12] B. C. Hauback, "Solid-state hydrogen storage," in *Structural characterisation of hydride materials*, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2008.

[13] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

[14] L. A. Aslanov, G. V. Fetisov and J. A. K. Howard, Crystallographic Instrumentation, Oxford: Oxford University Press, 1998.

3 Projecto e Desenvolvimento da câmara

3.1 Projecto da janela

3.1.1 Materiais transparentes aos raios-X

3.1.1.1 Pesquisa de materiais

A característica mais importante da janela da câmara de difracção será provavelmente a sua resposta à incidência de raios-X. Uma câmara não pode ter boa resolução energética se uma parte significativa da intensidade da radiação for absorvida pela superfície de separação com o exterior.

Existem no mercado vários equipamentos de difractometria de raios-X (XRD), mas estes sistemas são comercializados apenas com a instrumentação de difractometria e de posicionamento de amostras. Na realidade, a observação de amostras a alta pressão por um difractómetro só é possível utilizando complementos especialmente produzidos para o efeito, como é o caso do módulo XRF 900 vendido pela Anton Paar. Este sistema é composto por uma câmara de reacção que suporta temperaturas máximas de 900ºC e pressões de até 10 bar [1]. A janela de transmissão pode ser constituída por Berílio ou por Kapton, o que é um bom indicador dos tipos de materiais a pesquisar. No entanto, o facto de esta câmara estar apta a suportar temperaturas elevadas significa que existe uma ressalva quanto à utilização de gases reactivos, como o hidrogénio, no seu interior. Apesar de a recção de combustão do hidrogénio necessitar de um comburente, uma das precauções a tomar será provavelmente a não inclusão de contactos eléctricos no projecto da câmara final.

No entanto o berílio é um material tóxico e, na espessura em que se apresenta nas janelas de câmaras de difracção, muito frágil (tem apenas alguns mícrons de espessura). Estas características fazem dele um material pouco prático para manipulação nos laboratórios disponíveis.

As alternativas ao berílio são materiais de baixo peso molecular, como os polímeros, ou metais de baixa densidade como o alumínio.

Um dos polímeros já utilizados na indústria em condições adversas são as poliimidas, geralmente comercializadas sob o nome Kapton [2]. Estas moléculas são formadas por cadeias de imidas e têm características muito interessantes para um plástico, como uma resistência mecânica superior ao normal – caracterizada pelos altos módulos de Young e tensão máxima de cedência, resistência a variações de temperatura – folhas de Kapton podem ser expostas a temperaturas de poucas centenas de graus centígrados sem quebras de desempenho; e resistência a químicos orgânicos.

Outra das características que distingue as poliimidas da maioria das outras famílias de polímeros é a sua capacidade de transmitir radiações como os raios-X.

Um segundo polímero de interesse é um policarbonato com a designação comercial de Lexan [3].

O desempenho entre Kapton e Lexan foi comparado num relatório [4] de uma companhia de polímeros, no qual se pode constatar que a poliimida analisada tem uma resistência à tracção muito superior à do policarbonato: 117 MPa contra 61,8 MPa. Os resultados também mostram que a tensão de ruptura final cresce muito mais com o aumento da espessura no caso do Kapton, que suporta tensões mais altas para a mesma deformação.

Uma última alternativa no campo dos polímeros será o Mylar [5], polietileno tereftalato biaxialmente orientado (BoPET). Este apresenta características que o deixam a par do Kapton em termos de transmissão da radiação X, como irá ser mostrado adiante.

3.1.1.2 Resultados

Utilizando uma ferramenta de *software* disponível no site do Lawrence Berkeley National Laboratory [6] é possível obter rapidamente as transmissões para cada um destes compostos. A ferramenta foi utilizada para uma espessura de placa muito conservadora, de $400\mu m$, e que deverá cobrir os requisitos de resistência mecânica de pelo menos um destes materiais. O valor de energia utilizado será o de $8050eV$, o valor mais próximo da energia da linha $K\alpha_1$ do Cobre, $8048{,}11eV$ [7], e que corresponde à energia da linha de interesse do feixe do difractómetro utilizado.

Verifica-se por este meio que o Lexan é o material com melhor transmissão, 77,28%, seguido do Kapton com 71,68%. O Mylar é o último com 69,85%.

Assim em termos de transmissão de radiação o Lexan é o melhor; no entanto, as suas características mecânicas inferiores significam que provavelmente não consegue competir com o Kapton e o Mylar para filmes com a mesma espessura.

É importante realçar que esta transmissão corresponde à intensidade da radiação incidente e não da difractada; se considerarmos que esta tem uma energia semelhante à da incidente a transmissão será numericamente igual, mas a intensidade detectada (traduzida na frequência de contagens para cada ângulo do difractómetro) será novamente reduzida na saída do difractómetro.

3.1.2 Limites da resistência mecânica dos materiais

3.1.2.1 Definição de placas planas de teste

Um estudo das características mecânicas dos três polímeros enunciados acima e do seu comportamento como placas planas depende também do estabelecimento de dimensões comuns a todas as placas: largura, altura e espessura não deverão variar entre os materiais analisados.

Nestes cálculos entende-se por altura e largura de uma placa as suas duas dimensões ortogonais que ficarão expostas ao exterior da câmara, e que suportarão o esforço do diferencial de pressão. Isto não invalida o facto de que ao construir a câmara terá de ser utilizada uma folha de filme com uma área muito superior à janela, de modo a permitir a sua fixação nas bordas do interior da câmara.

Assim, a altura e a largura da placa expostas à radiação terá fundamentalmente que ver com os ângulos de radiação incidente que se pretende cobrir nas experiências de difracção.

Supondo que a janela vai ser completamente plana (o que embora seja mais conveniente para os cálculos de placas, pouco altera o seu comportamento em relação a placas com pequena curvatura, como se verá mais à frente), estamos então perante o pior caso possível da gama angular permitida. O ângulo θ mínimo de difracção para o qual a radiação é transmitida e detectada pode ser calculado recorrendo a trigonometria básica.

Se supusermos que a amostra, que será de pó, é essencialmente plana relativamente à janela, podemos atribuir à sua distância mínima à janela o valor d. Se denotarmos por $l/2$ metade da largura da janela, o ângulo de difracção mínimo detectável é dado por

$$\tan\theta = \frac{d}{l/2} \Leftrightarrow \theta = \tan^{-1}\left(\frac{2d}{l}\right)$$

O ângulo mínimo está assim condicionado pela distância mínima da amostra à janela, mais do que pela largura do filme plástico exposto. Se considerarmos uma distância de 3mm como um mínimo aceitável, e uma largura da janela de 100mm, temos $\theta = \tan^{-1}\left(\frac{6}{100}\right) = 3{,}434°$. O valor mínimo de 2θ é assim de 6,868°, o que vai condicionar a análise de dados caso se opte por uma janela plana. O mesmo problema não se põe com uma janela curva. No entanto, os resultados mencionados previamente mostram que os valores dos ângulos de difracção de pó raramente se situam abaixo dos $10°$ [8-16], pelo que em princípio este poderá não ser um problema.

A altura da janela será de 5mm, pois este é o valor mínimo aceitável para a passagem da radiação proveniente do difractómetro. Temos assim um conjunto de dimensões realista com o qual podemos efectuar vários testes; conforme os resultados destes, virei a escolher um material específico com o qual definir a forma e as dimensões definitivas da janela.

3.1.2.2 Tensões máximas exercidas sobre as placas planas

Numa primeira abordagem só precisamos de definir, para além das dimensões, o módulo de Young de cada um dos materiais utilizados no teste, e aplicar a fórmula de cálculo segundo [17] para placas rectangulares fixas em todos os bordos:

$$\sigma = \frac{\beta_2 q b^2}{t^2} \; e \; w_{max} = \frac{\alpha q b^4}{E t^3}$$

O parâmetro q representa a pressão aplicada na placa, E é o módulo de Young do material da mesma e t é a sua espessura, sendo w_{max} o deslocamento normal máximo admissível. Os parâmetros α, β_1 e β_2 dependem do rácio a/b entre comprimento e largura da placa fixa [17].

Tal como postulado na teoria de placas planas finas, estas fórmulas só são aplicáveis enquanto

$$w < \frac{t}{2}$$

Como um deslocamento superior a metade da espessura significaria também níveis de tensão próximos do limite de corte no centro da borda maior, é duplamente vantajoso respeitar este limite.

Significado	Constantes	Valor
Largura da janela	a (mm)	100
Altura da janela	b (mm)	5
Espessura	t (mm)	0,4
Factor de cálculo	α	0,0284
Factor de cálculo	β_1	0,5
Factor de cálculo	β_2	0,25
Pressão exercida sobre um dos lados	q (MPa)	0,5

Tabela 3-1 - Constantes assumidas no cálculo de placas planas

Material	E (MPa)	σ_{centro} (MPa)	w_{centro} (mm)	$\sigma_{max(a/2)}$ (MPa)
Kapton	2500	19,53	0,0555	-39,06
Mylar	4900	19,53	0,0283	-39,06
Lexan	2506	19,53	0,0553	-39,06

Tabela 3-2 - Deslocamentos e tensões em cada polímero em forma de placa rectangular

Como se vê pela tabela os cálculos de deslocamento são claramente favoráveis ao Mylar; no entanto, este cálculo é redutor, ignorando por exemplo a tensão de cedência máxima para cada material, bem como o facto de que cada um tenderá a atingir o ponto de cedência a elongações diferentes.

Assim a margem de segurança é maior para o Kapton: a tensão de ruptura deste material situa-se a 231MPa, contra 200MPa do Mylar e apenas 65 MPa do Lexan. O facto de não ter sido possível encontrar dados relativos à tensão de cedência do Mylar coloca reservas quanto à continuação dos testes com este material, e o facto de a tensão final de ruptura do Lexan ser tão baixa em relação aos outros significa que utilizar este material numa câmara seria arriscado, dado o potencial de picos de tensão devido a, por exemplo, uma fixação não totalmente homogénea da janela à tampa da câmara. Neste caso e no do Kapton as tensões de cedência são, no entanto, próximas, com 62 e 60 MPa, respectivamente.

De notar que os valores fornecidos pelas folhas de especificações dos fabricantes para os tipos mais gerais destes plásticos (filmes simples) são bastante diferentes dos dados obtidos pelo estudo empresarial [6] atrás referido, o qual pode sofrer de uma falha sistémica ao comparar um tipo geral de poliimida com um tipo específico de Lexan. As variantes destes polímeros incluem filmes com camadas de protecção para vários fins, o que naturalmente afecta a sua capacidade de resistência a tensões.

3.1.2.3 Análise computacional de placas planas e curvas

Um cálculo de tensões e deformações máximas dá pouca informação sobre os esforços que a placa suporta, mesmo numa configuração tão simples quanto a estudada. Para um estudo mais profundo das tensões distribuídas ao longo da placa foi necessário recorrer à simulação computacional.

3.1.2.3.1 Método dos elementos finitos (FEM)

O método dos elementos finitos – FEM na sigla inglesa – é um método numérico computacional utilizado para resolver problemas de condições de fronteira entre elementos sujeitos a determinadas condições que podem ser descritas por equações diferenciais. Estas

condições são geralmente impostas por problemas de engenharia que se pretende resolver sobre um modelo bi ou tridimensional, e que de outro modo teria de ser analisado como um contínuo de pontos, cada um sujeito a um conjunto de equações diferenciais.

O primeiro passo dado quando se resolve um problema de engenharia recorrendo ao FEM é a divisão da estrutura em elementos discretos. Numa superfície sólida isto pode ser feito dividindo a superfície em polígonos, com os vértices representados por nodos. Em seguida são determinadas equações para o interior de cada elemento: as equações diferenciais parciais que governam o comportamento de determinada grandeza no interior de cada elemento – e que já são aproximações do comportamento da estrutura completa – são transformadas em equações algébricas para problemas de grandezas estáticas (como a aplicação de uma pressão constante a uma superfície) e em equações diferenciais para grandezas dinâmicas (como o fluxo de calor numa peça).

Quando estas equações são resolvidas de modo a que o seu comportamento seja uniforme ao longo dos vários elementos, as variáveis do comportamento — o resultado da actuação da grandeza inicial – são resolvidas para cada nodo, e depois interpoladas polinomialmente para produzir resultados dentro dos elementos e não só nas fronteiras.

A vantagem do FEM sobre outros modelos de aplicação de grandezas a uma estrutura é a sua capacidade de produzir uma solução aproximada para o comportamento da estrutura, qualquer que seja a sua forma. A sua aplicação às Engenharias, a Análise de Elementos Finitos (FEA), possui aplicações em praticamente todos os campos onde a modelação do comportamento de estruturas sujeitas a tensões mecânicas, campos, fluxos, dinâmica de fluidos, etc., seja relevante.

A modelação de modelos complexos por *software* de FEA é naturalmente uma vantagem para o utilizador do método, mas pode também induzir em erro. De facto, o método encontra soluções aproximadas e não reais, pelo que uma configuração incorrecta do modelo e/ou das condições iniciais pode levar à apresentação de resultados incorrectos e demasiado optimistas. O mesmo pode acontecer se a geometria da estrutura for demasiado simplificada durante o processo de malhagem (*meshing*), pelo que uma configuração cuidada da análise é um dos passos mais importantes para a obtenção de resultados fiáveis.

3.1.2.3.2 Testes efectuados

De modo a analisar o comportamento das lâminas de plástico da janela da câmara, foram modeladas várias janelas com o *software Autodesk Inventor 2013*. Os modelos desenhados foram construídos com apenas uma camada, apesar de provavelmente a implementação da janela ter de vir a ser efectuada pela sobreposição de várias camadas de polímero devido às limitações materiais existentes. Embora isto introduza imprecisão nos resultados, as deformações simuladas estarão na mesma ordem de grandeza das registadas com janelas de igual espessura constituídas por várias camadas, pelo que os resultados serão relevantes.

Assim, foram construídos modelos monocamada de várias curvaturas, mas sempre com um comprimento total semelhante, e uma altura fixa de 5mm, a mesma da ranhura onde ficará introduzida a janela e que separará a câmara do exterior.

No *software* de FEA, também da Autodesk, foram depois introduzidos os dados das propriedades do material da janela, o Kapton. Como este não está presente nas bibliotecas de materiais do software foi necessário configurá-lo com o seu Módulo de Young, densidade e Módulo de Corte, obtido directamente do módulo de Young, E, e do coeficiente de Poisson, ν:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

As propriedades foram retiradas da *Materials Property Database* do MIT [18], que agrega as propriedades do material de várias fontes do fabricante.

O modelo foi definido como sólido, sujeito ao processo de malhagem directa (sem configurações adicionais) mais detalhado permitido pelo programa, e todos os graus de liberdade das bordas finas foram cancelados, de modo a simular a presença de cola a partir da borda da abertura da janela.

Os diferentes modelos foram todos sujeitos às mesmas condições de pressão (10 bar de pressão na face côncava) e vínculos dos graus de liberdade. O número de elementos criados em cada um foi registado para interpretação subsequente.

3.1.2.3.3 Resultados

O registo do número de elementos de cada modelo submetido a teste revelou-se um factor importante na obtenção de resultados válidos porque para um menor número de elementos (malhagem mais grosseiro) observava-se uma descontinuidade das deformações no vértice da janela, ainda que nesse local não tivessem sido introduzidos quaisquer vínculos ou estruturas de suporte. O problema desapareceu com a utilização de um refinamento de malha mais detalhado (da ordem dos 10^4 elementos), o que não deixa de ser digno de registo dada a simplicidade da geometria do modelo.

Ultrapassados os problemas iniciais, os resultados produzidos foram consistentes, e como se pode ver na Tabela 3-3 não apresentam grande variação com o aumento da curvatura (i.e. diminuição do raio) dos modelos.

Registo de valores introduzidos no Inventor		Resultado dos testes do Simulator	
Raio (mm)	Arco (º)	Deslocamento máximo (µm)	Tensão von Mises máxima (MPa)
25	229,18	49,5	25,6
35	163,70	52,6	27,1
40	143,24	53,4	27,2
50	114,59	54,5	27,2
65	88,15	55,3	27,4
80	71,62	55,7	27,5
100	57,30	55,9	27,6
125	45,84	56,1	27,6
150	38,20	56,2	27,7
200	28,65	56,3	27,8
300	19,10	56,2	27,7
500	11,46	56,3	28,1
1000	5,73	56,3	28,1
Inf	0,00	56,3	28,1

Tabela 3-3 - Resultados dos testes efectuados no Autodesk Simulation Multiphysics

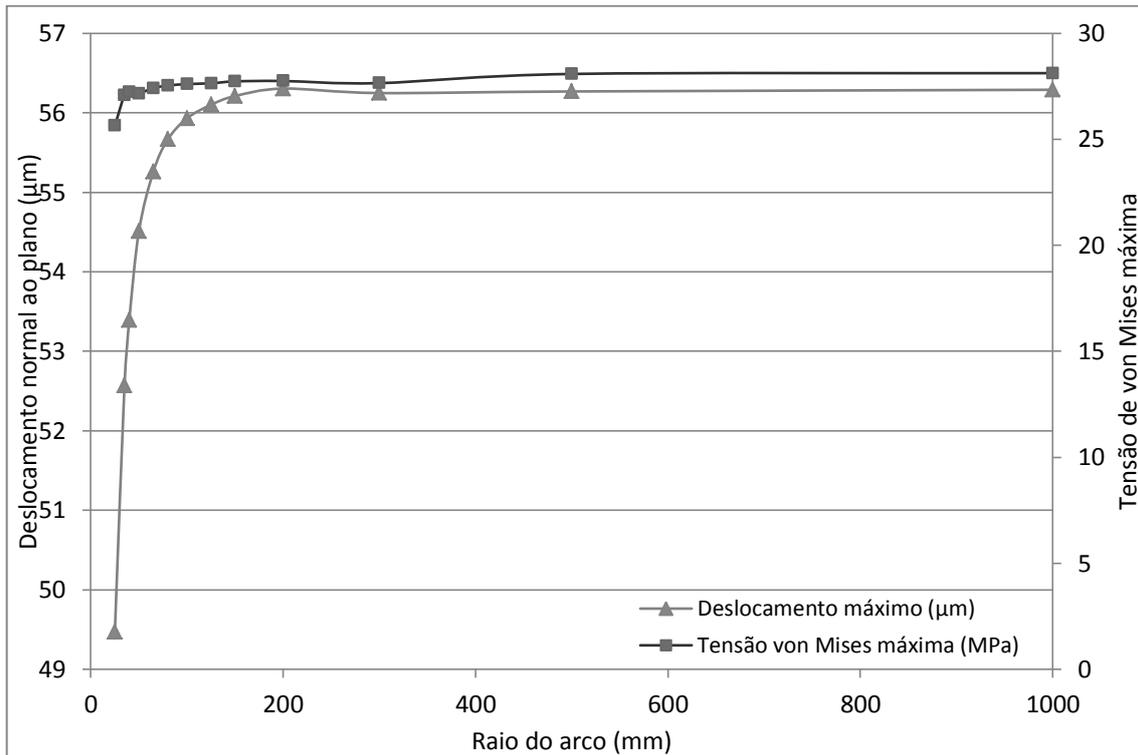



Figura 3-1 - Resultados dos testes efectuados no Autodesk Simulation Multiphysics

Como é possível constatar pelo gráfico, o deslocamento normal máximo a que a janela é sujeita só se torna significativamente mais baixo para raios inferiores a 50mm, o que pressupõe a utilização de janelas com raios desta ordem de grandeza no desenho final. A

tensão de von Mises máxima também diminui para menores raios, mas não de forma tão significativa; ambos os casos, no entanto, estão dentro dos limites do material.

3.2 Desenho final da câmara

Nesta secção são ilustrados os principais passos dados no sentido da obtenção de um projecto final da câmara, bem como a fundamentação de cada decisão tomada sobre o *design*.

3.2.1 Corpo da câmara

A primeira consideração a fazer é ter em conta que o desenho adoptado tem que ser compatível com as restrições dimensionais do difractómetro. O primeiro fim da câmara é ser utilizada em medições de difracção, pelo que aquelas são imperativas. Assim, é necessário um conjunto de dimensões que limitarão o tamanho da câmara e da montagem a ela associada.

De acordo com medições efectuadas directamente no equipamento, qualquer objecto colocado na placa de montagem do difractómetro Seifert XRD 3000 PTS não poderá ter mais de 15 centímetros de largura e 3 de profundidade. A última dimensão está dependente da colocação de uma placa de montagem de parafusos que será necessária para a fixação da câmara, dado que o seu peso final se deverá situar nas centenas de gramas. A altura não deverá ultrapassar a largura, mas tal não deverá ser um problema. O peso da montagem final não deverá exceder um kilograma, uma limitação imposta pelo motor de passo responsável por orientar a plataforma do porta-amostras.

Em princípio estas limitações não impedem o desenho de uma câmara compatível, embora tenha que se ter em atenção o peso do conjunto e, consequentemente, o material do corpo principal.

De acordo com os dados sobre difractometria disponíveis, é desejável, ainda que não indispensável, minimizar a variação da energia depositada pelo feixe de raios-X na amostra com o ângulo de incidência. No entanto, o único modo de garantir uma invariabilidade quase nula seria colocar a amostra no eixo de uma janela cilíndrica. Esta hipótese teria como consequência um raio da janela bastante diminuto e, por conseguinte, uma montagem mais difícil das janelas em polímero.

Figura 3-2 - Esquema das distâncias enumeradas na Tabela 1

Em qualquer janela curva, e para uma amostra colocada fora do eixo da janela, a distância percorrida pela radiação é maior para os ângulos θ menores, dado que o ângulo de contacto com a normal da superfície da janela também diminui. Este resultado é visível na Figura 3-2, na qual se mostra o modelo utilizado nos cálculos que se seguirão. Assim, torna-se útil construir uma tabela com alguns valores hipotéticos para o raio das janelas, juntamente com o

cálculo da maior distância percorrida pela radiação no polímero. Esta distância de interacção é determinada considerando um ângulo de incidência mínimo $2\theta = 0°$, para uma janela que transmite a totalidade dos ângulos varridos por um difractómetro 2θ. De modo a manter a comparabilidade com as janelas cujas simulações são apresentadas na secção 3.1.2.3, é aconselhável manter o comprimento da janela exposta dentro das dimensões utilizadas, de 5mm de altura para 100mm ou menos de largura.

Raio de curvatura (mm)	Distância amostra-janela (mm)	Ângulo subtendido pela janela (°)	Distância máxima percorrida pelo feixe na janela (µm)	Comprimento da janela exposta (mm)
50	50	180,0	400,0	157,1
50	21,5	110,5	486,8	96,4
80	30	102,6	512,4	143,3
65	24	101,8	515,5	115,5
65	18	87,4	579,1	99,1
80	20	82,8	604,7	115,6
65	12	70,7	690,9	80,3
80	12	63,6	759,3	88,8
100	14	61,4	783,9	107,1
127,5	5	32,2	1442,5	71,7

Tabela 3-4 - Cálculo da distância percorrida pelo feixe no material da janela para diferentes configurações da mesma. A janela considerada tem uma espessura de 400µm.

A Tabela 3-4 mostra-nos que para maiores raios a trajectória dos raios-X no polímero é inaceitavelmente longa. Recorrendo à ferramenta de *software* do LBL já utilizada anteriormente [6], observa-se que uma "camada" de Kapton com 1238 mícrons de espessura tem uma transmissão de apenas 35,7% para a risca $K\alpha_1$ do Cobre. Para além disso a distância percorrida dentro da janela varia bastante à medida que são varridos os ângulos θ de 0 a 90°.

No gráfico apresentado na Figura 3-3 pode ver-se claramente essa variação, e como é muito mais suave para uma janela com um raio de curvatura menor combinada com uma montagem da amostra mais próxima do centro. Por motivos que se tornarão claros mais à frente neste capítulo, só são apresentados os gráficos das configurações com 127,5 e 50mm de raio.

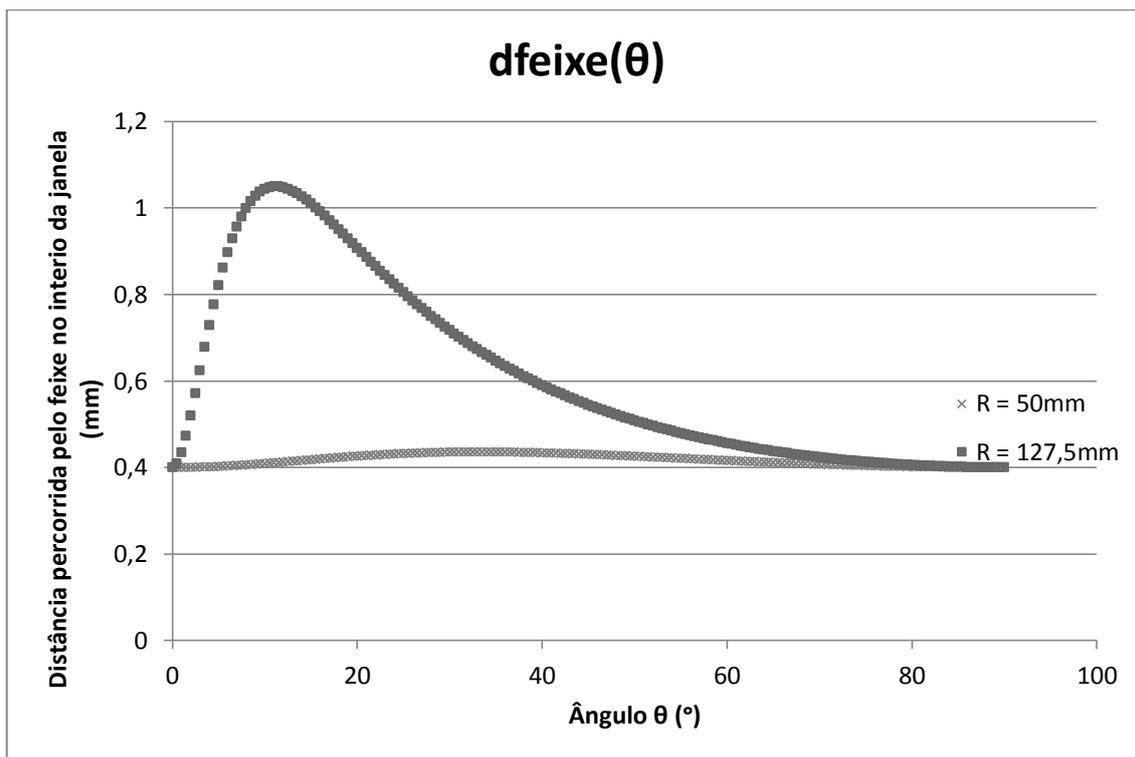



Figura 3-3 - Variação da distância percorrida pelo feixe na janela em função do ângulo θ de varrimento do difractómetro, para dois raios distintos.

3.2.2 Aberturas do corpo da câmara

Uma vez que a interface para a radiação X, i.e. a janela, deverá ser permanentemente fixa será necessário incluir no desenho uma segunda interface que permita uma montagem e desmontagem rápidas, destinada à colocação e remoção de amostras e, se necessário, à limpeza do interior. Ao mesmo tempo, esta abertura deverá ser fixada com parafusos, mas a sua colocação não deve interferir com a eventual necessidade de incluir no projecto novas aberturas para instrumentos de medição directamente aplicados à câmara, bem como a indispensável entrada e saída de gás.

3.2.2.1 Janela e fixação da janela

A janela é a peça central da câmara de difracção, pelo que foi colocado especial cuidado no desenho da sua envolvente. Deverá ser suportada por uma tampa própria, amovível e fixada por parafusos roscados no corpo do porta-amostras. Qualquer que seja a forma final da câmara escolhida, a janela deverá ser isolada com um produto aderente apropriado (uma cola epóxi ou semelhante) e um O-ring entre a superfície interna do polímero e a superfície externa da câmara de difracção.

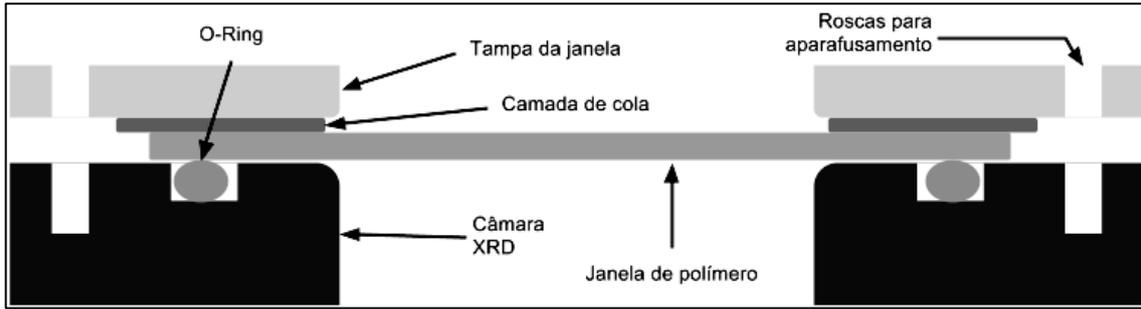



Figura 3-4 - Esquisso de um corte transversal da janela e da sua fixação à câmara (não está à escala)

O material aderente vai forçosamente ficar do lado da tampa da janela. Para além de simplificar uma eventual substituição da janela, este layout é justificado pelo facto de a pressão que se prevê aplicar no sistema ser principalmente interna. Mesmo antevendo a necessidade de evacuar o sistema para limpar os gases contaminantes antes da sua operação, o diferencial de pressão do exterior para o interior vai ser muito menor do que o diferencial de pressão interna que a câmara terá de suster, durante períodos de tempo relativamente longos, para que se possam efectuar as medições de difracção.

Tal como detalhado na secção 3.1, o Kapton foi o material escolhido para a janela da câmara, devido à sua maior margem de tolerância a tensões mecânicas mas também devido à sua maior disponibilidade material no Departamento de Física. As dimensões finais da janela poderão variar, mas a câmara será desenhada de modo a que as dimensões da área da mesma que será exposta a pressão sejam sempre aproximadas às especificadas naquela secção (e utilizada nas simulações FEM), ou seja cerca de $100 \times 5\,mm$, de modo a que o seu desempenho esteja previsivelmente próximo do simulado.

3.2.2.2 Ligações da tampa

A tampa de colocação de amostras será naturalmente mais simples do que a tampa de fixação da janela. Essencialmente vai actuar como uma flange cega quando o conjunto estiver em operação, com um O-ring para vedação e um conjunto de parafusos para fixação.

Apesar da sua função, esta é uma tampa cuja área exposta a pressões deve ser minimizada de modo a reduzir as tensões suportadas pelos parafusos e a probabilidade de fugas através do rasgo do O-ring. A grande vantagem é a inexistência de camadas de polímeros e de cola, que podem aumentar a probabilidade de fugas de gás.

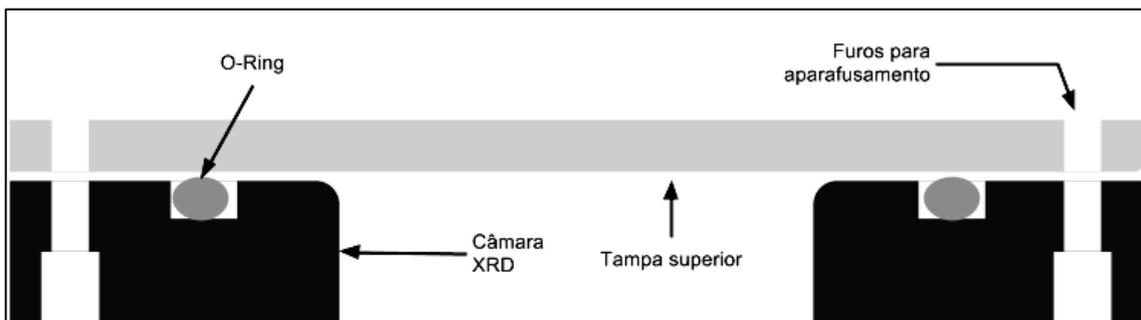



Figura 3-5 - Esquisso de um corte longitudinal da tampa de colocação de amostras e da sua fixação à câmara (não está à escala)

3.2.2.3 Outras ligações

Para além das ligações da tampa de acesso à câmara e da tampa da janela, a partir do segundo desenho consideraram-se ainda as aberturas necessárias para a colocação e escape de gás e para a obtenção de um sinal de monitorização de pressão. Estas aberturas terão naturalmente de obedecer aos standards existentes para cada um dos casos, pelo que a sua conceptualização está subordinada à especificação dos equipamentos externos a utilizar.

3.2.3 Primeiro desenho

De acordo com os preceitos abordados anteriormente, foi possível executar o desenho da câmara de difracção e respectivas peças subsidiárias.

Inicialmente, e face às restrições de espaço encontradas no difractómetro, foi desenhada uma câmara com um raio de 127,5mm. O objectivo era minimizar a distância entre o vértice da janela e a amostra de modo a simplificar o alinhamento da montagem no difractómetro – feito com o auxílio de um comparador de posição de curso limitado.

No entanto, consultas com elementos da oficina do LIP, que executa a maquinação de peças para o CEMDRX, apontaram para a inexequibilidade de alguns detalhes do desenho. Entre os pontos abordados estiveram o tamanho demasiado diminuto dos parafusos da tampa superior – no desenho são parafusos M1.6 –; a total falta de espaço plano entre o rasgo do O-ring da tampa da janela e o ângulo recto para qualquer uma das bordas de suporte aos parafusos dessa tampa; e o desenho muito complexo do corte feito a partir da face superior. Nesta face assentaria a tampa superior e por este corte seriam colocadas as amostras; no entanto, a distância entre a borda do corte e o rasgo do O-ring foi julgada muito curta e o próprio desenho do corte originaria raios muito diminutos para a colocação de um O-ring, o que certamente comprometeria o seu desempenho operacional.

A Figura 3-6 seguinte ilustra uma visão geral deste primeiro esboço, com os principais problemas destacados:

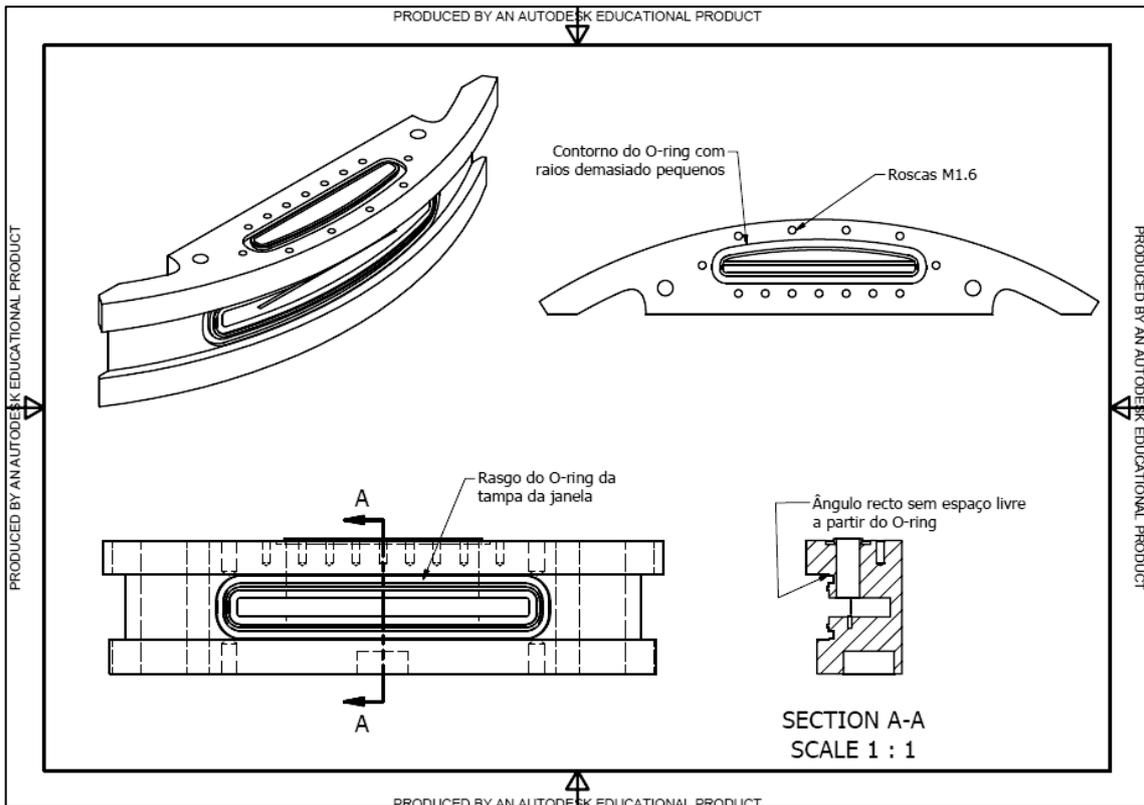



Figura 3-6 - Primeiro desenho completo do corpo da câmara XRD. Principais problemas de execução apontados.

Alguns destes problemas tinham uma resolução relativamente fácil. Na figura acima é evidente que a borda superior da face frontal da câmara é mais proeminente do que a borda inferior, o que adiciona um passo extra à maquinação. Por outro lado, este *layout* resulta numa peça de suporte da tampa bastante complexa.

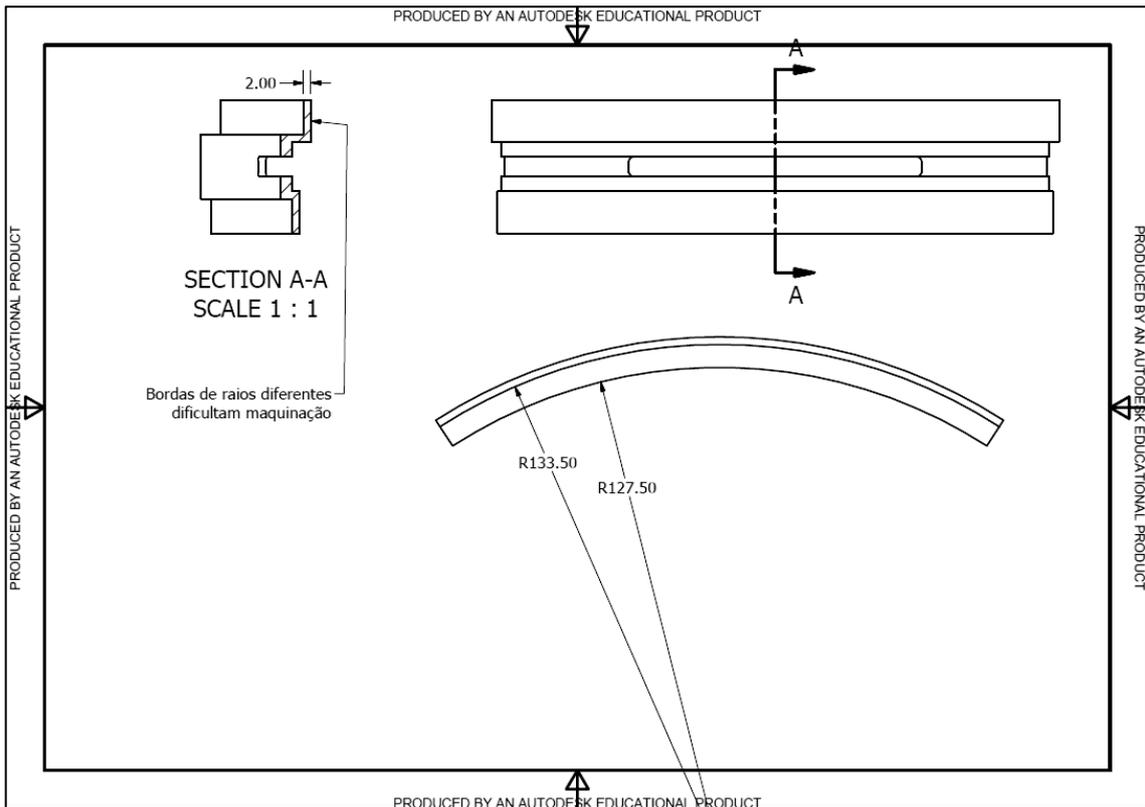



Figura 3-7 - Vista frontal e de corte da tampa da janela do primeiro desenho

Um redesenho deste primeiro *design* computacional foi efectuado no sentido de incluir as ligações ao exterior necessárias para operar a câmara. Foram por isso incluídos os furos, na face inferior, para enroscamento da válvula e do transdutor de pressão, como é visível na Figura 3-8.

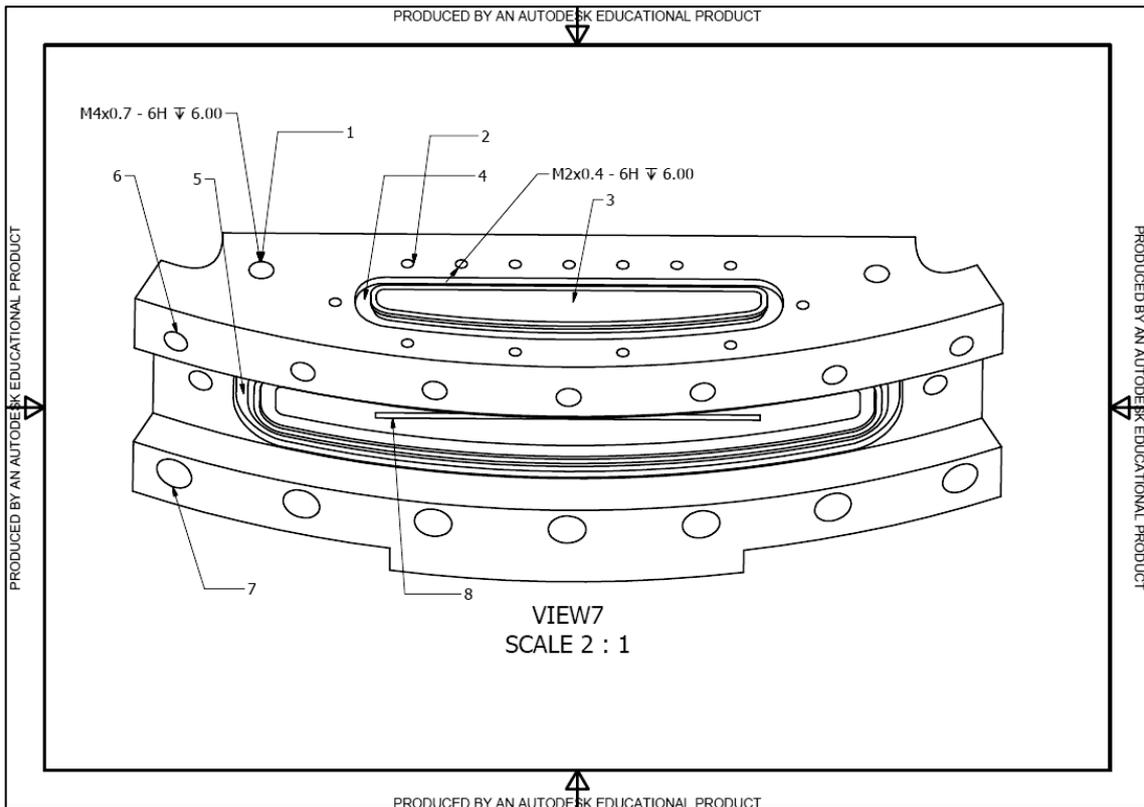



Figura 3-8 - Perspectiva frontal de 3/4 da parte superior da câmara XRD do primeiro desenho, revisto

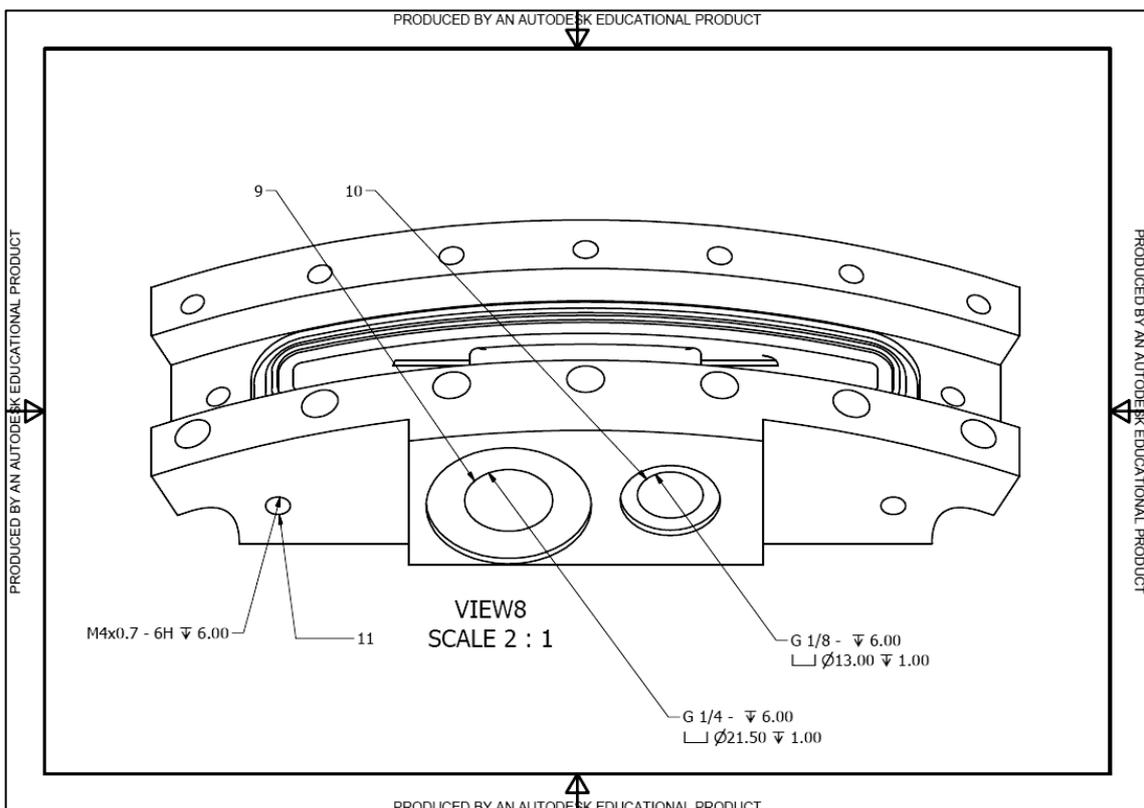



Figura 3-9 - Perspectiva frontal de 3/4 da parte inferior da câmara XRD do primeiro desenho, revisto

Nas duas imagens acima temos as duas vistas mais importantes do corpo principal do primeiro desenho após revisão, e cujos detalhes são enumerados na lista apresentada:

1. Furo de suporte na face superior para fixação ao difractómetro;
2. Furo de enroscamento para fixação da tampa superior;
3. Corte da tampa superior, entrada para colocação de amostras;
4. Rasgo para O-ring para vedação da abertura superior;
5. Rasgo para O-ring para vedação da abertura da janela;
6. Furo de enroscamento para fixação da tampa da janela na borda superior;
7. Furo de enroscamento para fixação da tampa da janela na borda inferior;
8. Ranhura para posicionamento das lâminas com amostras de pó, na face interna normal ao corte da tampa superior;
9. Furo roscado para colocação do transdutor de pressão;
10. Furo roscado para colocação da conexão com a válvula do sistema de pressão;
11. Furo de suporte na face inferior para fixação ao difractómetro.

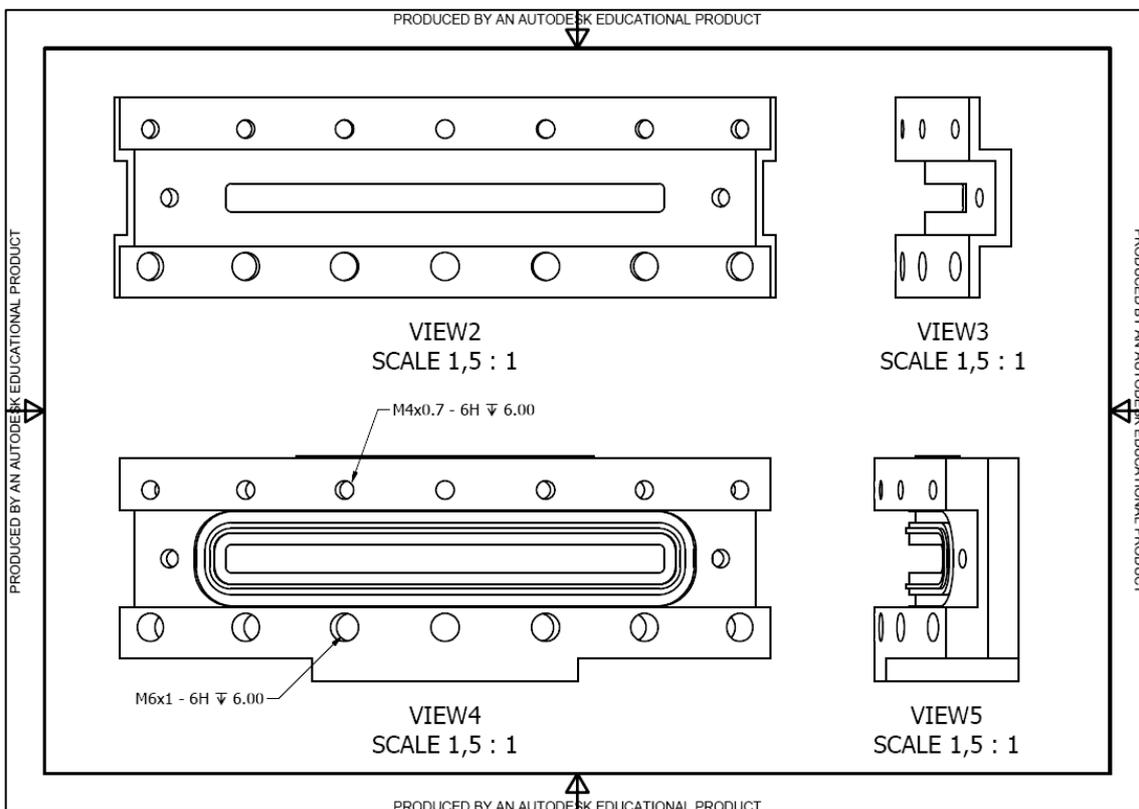



Figura 3-10 - Vistas frontal e lateral da tampa da janela e do corpo principal da câmara XRD, primeiro desenho, revisto

Tal como as figuras anteriores mostram, a consideração dos furos roscados para o transdutor e a válvula implica a existência de um degrau na face inferior do corpo principal, o que todavia não afecta os outros componentes. Este degrau e a tampa superior não podem interferir com as cantoneiras que serão utilizadas para fixar a câmara no difractómetro, e que do lado da câmara serão fixadas nos pares de furos representados pelos elementos 1 e 11 da Figura 3-8.

De modo a melhorar a colocação de amostras foi considerado um corte parcial a partir da face superior: o corte que se encontra com o corte feito a partir da ranhura da janela tem agora um perfil bastante menor, e o perfil maior é maquinado até apenas 5mm do corte da janela. Isto deixa um parapeito que seria rasgado com outra ferramenta de modo a formar uma ranhura estreita para a passagem de uma lâmina com amostras, que ficaria assim perfeitamente fixa pela própria geometria da câmara. Na Figura 3-11 a área escura representa esse parapeito, 5mm acima do corte da janela. Na Figura 3-12 está representada a tampa superior, e na Figura 3-13 está representada a montagem completa das tampas com o corpo principal, e as dimensões mais relevantes deste sistema abreviado.

Figura 3-11 - Vista superior parcial do corpo da câmara, mostrando novo corte

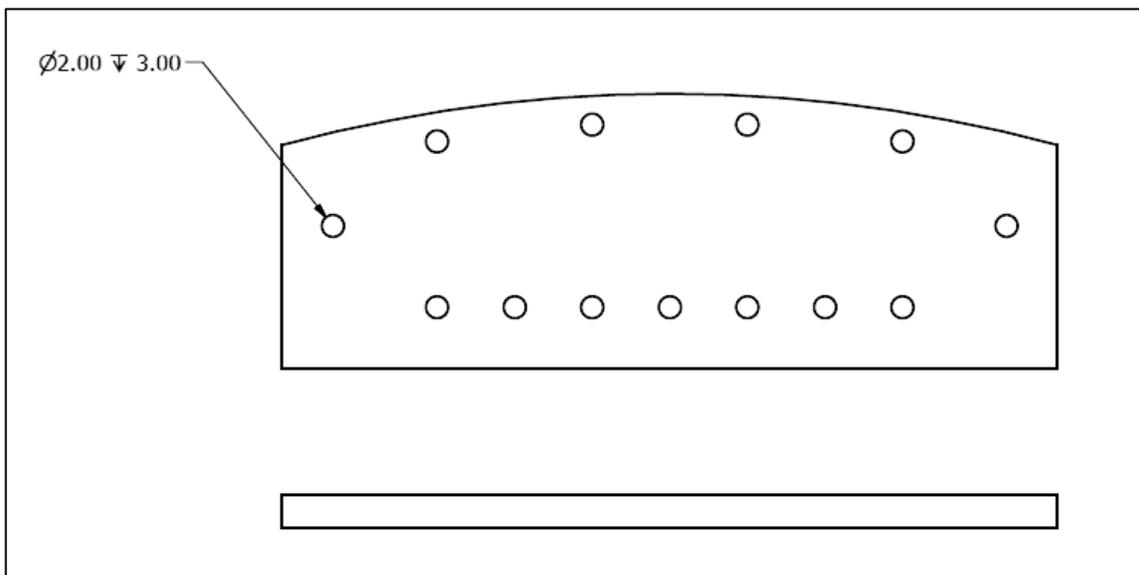



Figura 3-12 - Vistas superior e frontal da tampa da face superior

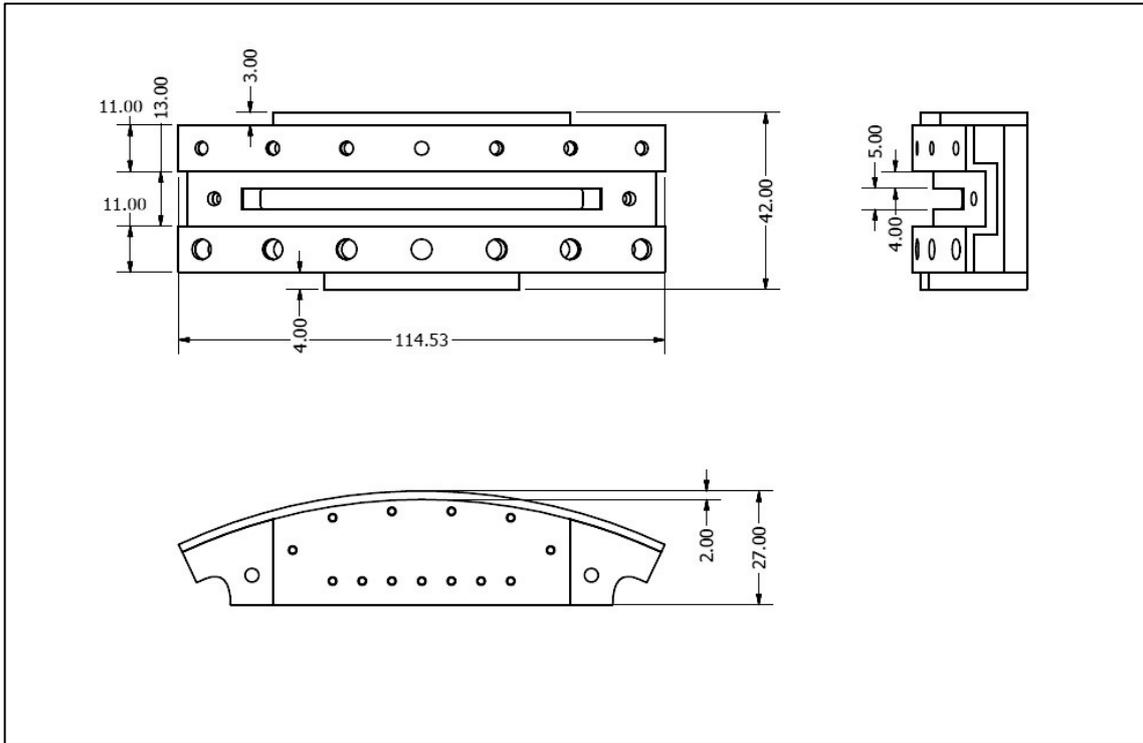



Figura 3-13 - Vistas frontal, lateral e superior da montagem do primeiro desenho, revisto, com medidas principais

Como a vista expandida mostrada na figura abaixo permite ver, os componentes deste primeiro desenho serão provavelmente peças de difícil maquinação, sobretudo tendo em conta que o material considerado é o aço austenítico AISI 316.

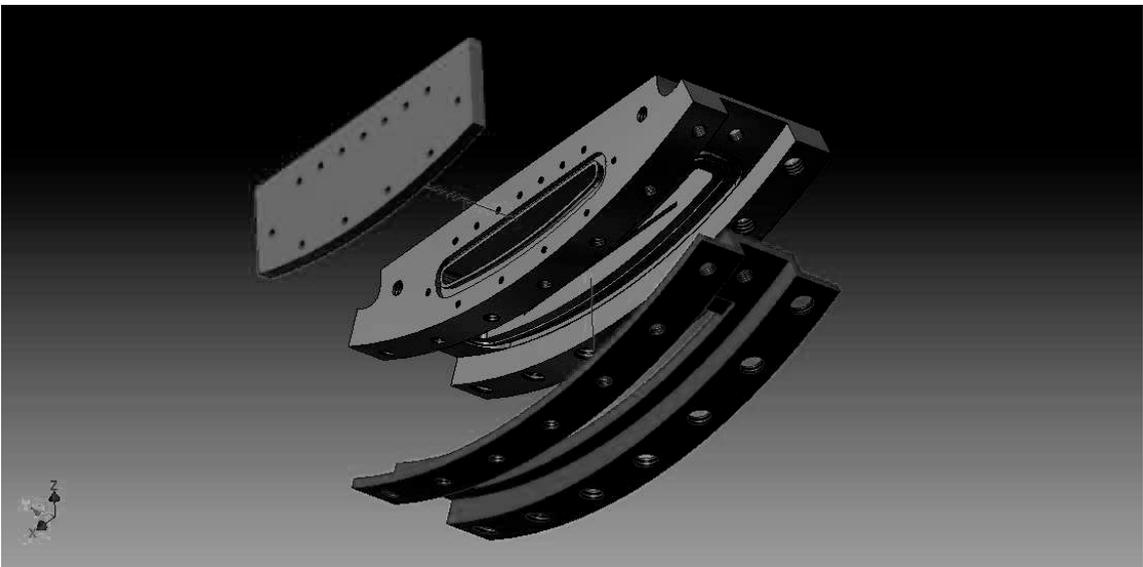



Figura 3-14 - Perspectiva geral dos principais componentes do primeiro desenho, revisto

Como a janela teria um grande número de ângulos, a sua execução com máquinas de dobragem estava fora de questão, pelo que a sua maquinação se previa ainda mais complexa do que a do corpo da câmara. Esta questão, bem como a necessidade de atender aos outros problemas mencionados, acabou por comprometer a exequibilidade deste conceito de um modo irreversível.

3.2.4 Segundo desenho

O primeiro desenho foi abandonado após constatar que as limitações descritas acima não podiam ser ultrapassadas utilizando este tipo de *design*. A complexidade do perfil de interface entre o corpo principal e a câmara da janela só pode ser reduzida se for adoptado um desenho no qual as ligações aparafusadas da tampa superior não interfiram nas da tampa da janela. A princípio parecia pois que a resolução do problema das bordas estava dependente de um aumento da altura da câmara. Em princípio esta seria uma alteração indesejada, já que poderia fazer subir em demasia o peso total do conjunto. A solução será utilizar um material alternativo para os componentes da câmara de XRD, barato, menos denso do que o aço, facilmente maquinável e com uma resposta ao hidrogénio semelhante.

Devido às suas características e disponibilidade comercial superior à do aço, chegou-se à conclusão de que o alumínio seria uma alternativa interessante.

Apesar do seu desempenho mecânico ligeiramente inferior, o alumínio possui características de permeabilidade ao hidrogénio sensivelmente superiores às do aço inoxidável. Apesar de disparidades evidentes entre os valores de permeabilidade do alumínio provenientes de diferentes fontes, e do facto de os dados obtidos terem resultado de funções exponenciais de permeabilidade ajustadas a partir de dados de temperaturas muito superiores à temperatura ambiente em que a câmara vai ser operada – normalmente em intervalos entre os 400 e os 700K, ver [19] e [20] – pode afirmar-se que este material não vai originar uma perda de hidrogénio superior à do aço, o que o torna tão apto como este último para pressões moderadas do gás.

Tendo isto em conta, foram efectuadas simulações computacionais do comportamento da liga de alumínio 6061 quando sujeita a pressão, constatando-se que estes resultados se situam na mesma ordem de grandeza dos apresentados pelo aço inoxidável e portanto não vão afectar grandemente os caudais de fuga de hidrogénio. Isto porque as deformações normais do alumínio exposto a pressões são da ordem dos mícrones, um valor facilmente colmatado pela expansão macroscópica dos anéis de O-ring utilizados nas tampas, as regiões mais sensíveis à expansão das placas metálicas e fugas de gás daí decorrentes.

Apesar de as características mecânicas da liga 6061 de alumínio se revelarem suficientes para as pressões internas esperadas, há ainda que ter em conta que quaisquer ligações aparafusadas na caixa deverão ser executadas com parafusos de aço inoxidável, da classe de resistência 4.8 ou superior. Isto apresenta uma dificuldade adicional, dado que o aço é um metal de dureza ligeiramente superior à do alumínio. Na escala de dureza Rockwell B, o aço AISI 316L austenítico apresenta uma dureza de 79 [21], para 60 da liga de alumínio 6061 [22] . O resultado prático é um desgaste das roscas internas muito superior ao normal. Nas ligações aparafusadas da janela tal não deverá ser um problema, já que esta será substituída apenas em caso de falha. No entanto, a tampa superior será utilizada muito frequentemente para colocação e remoção das amostras, o que causará um desgaste rápido das roscas internas que venham a ser utilizadas.

A minimização deste problema passa por limitar a utilização de ligações aparafusadas com roscas internas. Assim a câmara foi redesenhada de modo a que a maioria das ligações da sua tampa superior fosse feita por parafuso e porca em vez de rosca interna. Para além de uma

montagem mais simples esta solução simplifica bastante o fabrico, já que as ligações são feitas com furos passantes. Para melhorar a selagem fornecida pelos O-rings desta tampa foi, no entanto, necessário inserir duas ligações com roscas internas, uma em cada extremo da abertura de topo, oblonga, da câmara. Estas ligações estão a uma distância relativamente elevada de todas as outras, pelo que em caso de desgaste das respectivas roscas internas será possível maquinar os furos de modo a aceitarem molas helicóides de aço, as quais apresentam uma rosca interna de aço de desgaste bastante mais lento. Esta solução também poderá ser adoptada para as ligações roscadas da janela em caso de necessidade, já que o diâmetro destas molas ronda os 7mm [23].

O desenvolvimento de um novo desenho passa por garantir que este está dentro das mesmas limitações impostas ao primeiro. Assim tentou manter-se a altura e a distância da amostra à superfície posterior semelhantes às do desenho anterior. No entanto isto levanta uma questão ao nível dos furos passantes da tampa superior: como serão suportados entre o corte e a superfície posterior?

Dado que o suporte a toda a volta das tampas é essencial para o bom funcionamento das vedações, incluir uma borda de metal projectada a partir do topo da superfície posterior é a única solução prática. Este caminho foi também seguido com os furos passantes entre a face frontal e o corte superior, nesse segundo caso para que não interfiram com os furos necessariamente roscados que suportarão a janela.

O perfil do corte superior também foi simplificado, passando agora a ser constituído por uma secção rectangular e duas secções semicirculares. A solução em que este perfil de corte terminava antes de se encontrar com o perfil de corte feito a partir da janela foi abandonada, dado que seria difícil maquinar a ranhura posteriormente. Neste caso terá de ser desenvolvida uma solução externa para suportar as amostras dentro da câmara.

A janela é outro ponto que fica simplificado com a mudança de material. O perfil da superfície da janela será agora plano – o que permite a sua maquinação com uma passagem – e as cabeças dos parafusos poderão ficar num plano muito mais próximo do da janela, sem interferir com a passagem do feixe de raios-X.

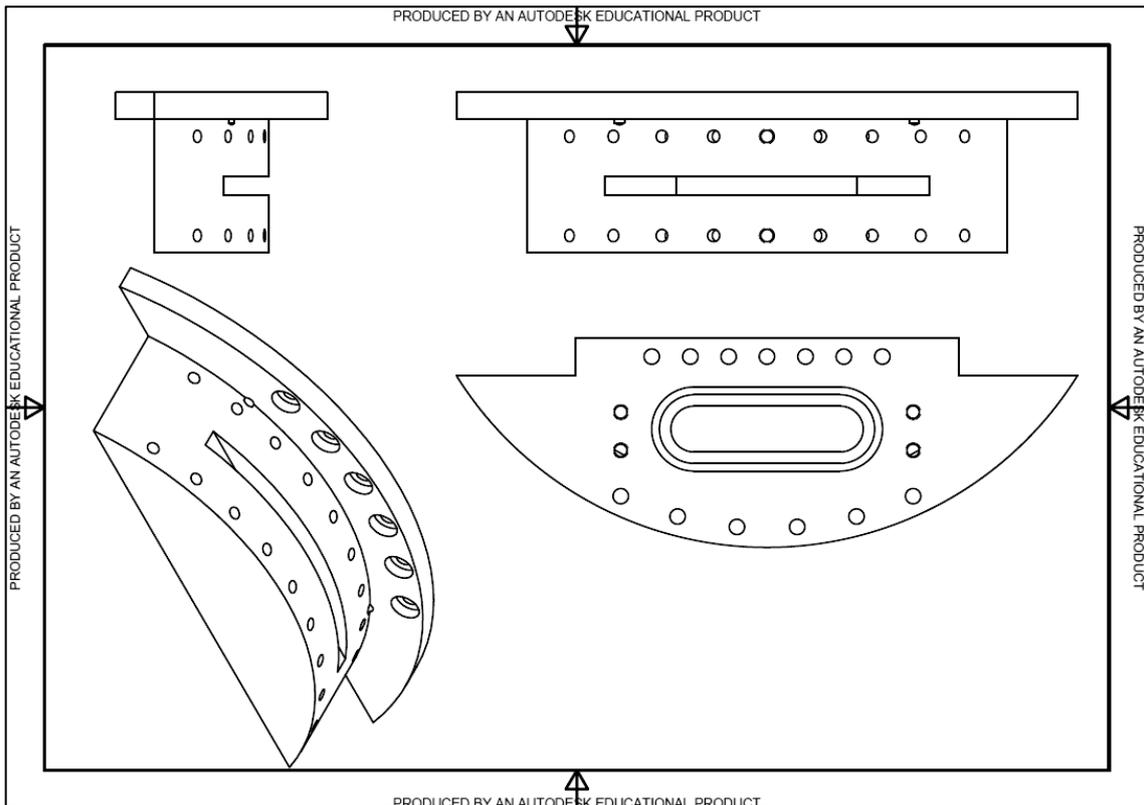



Figura 3-15 - Vistas lateral, frontal, superior e inferior a 3/4 do segundo desenho da câmara XRD

A Figura 3-15, apresentada acima, resulta da implementação destas modificações. Como se pode ver ainda não foram modelados os furos para fixação no difractómetro nem as entradas roscadas para a válvula e o transdutor. De facto este desenho ainda será sujeito a alterações, sobretudo no que respeita à localização e número dos furos, passantes e não passantes, de fixação da tampa superior e da tampa da janela. Existe já uma alteração importante, permitida pela utilização de uma borda frontal proeminente, que é a possibilidade de maquinação de buracos para as cabeças dos parafusos, o que minimiza a interferência destes elementos com a tampa da janela e respectivas ligações.

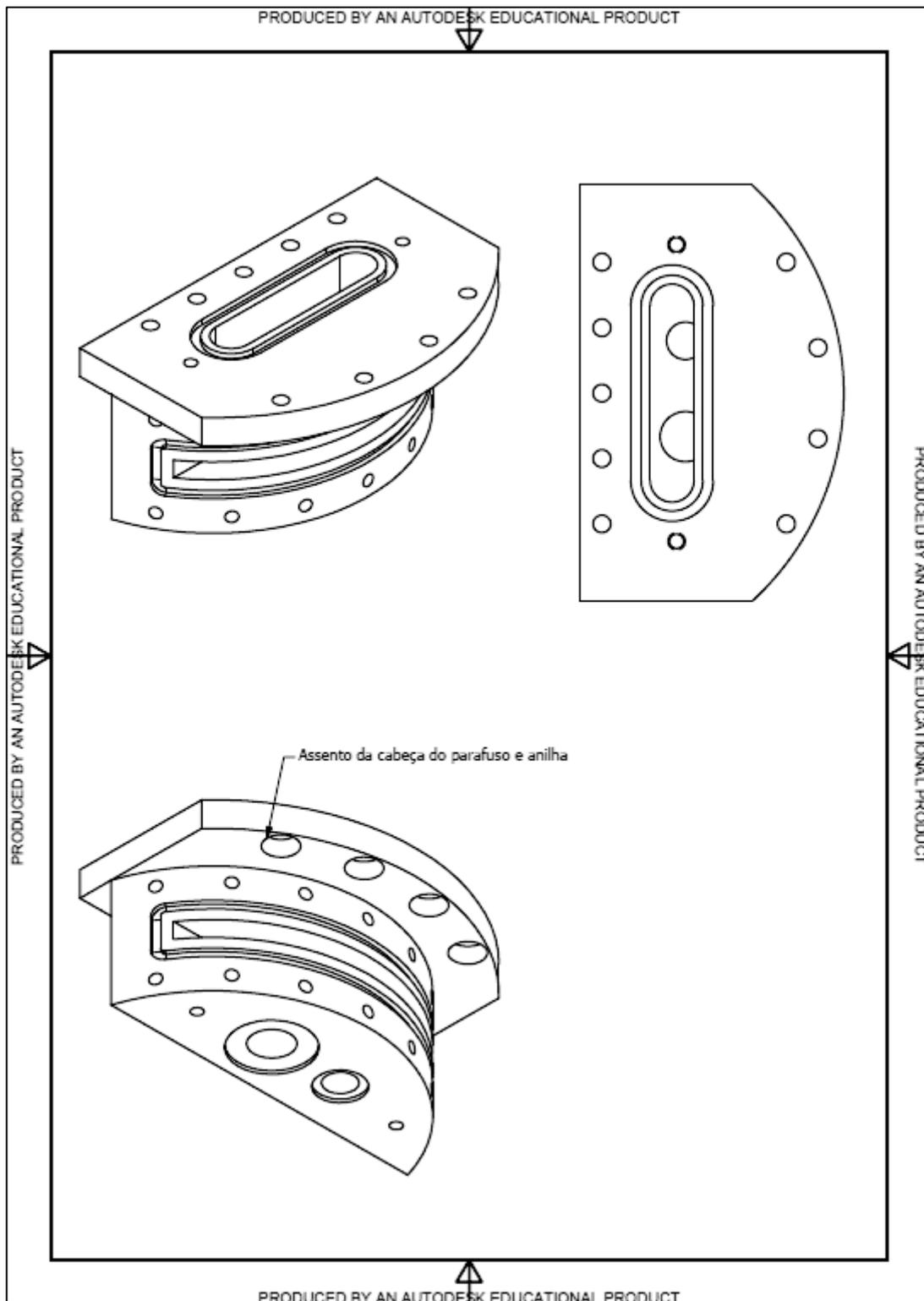



Figura 3-16 – Perspectivas gerais do segundo desenho após revisão

A Figura 3-16 permite constatar que devido às restrições dimensionais tidas em conta, o desenho exige a intercalação dos furos passantes superiores e dos furos da tampa: cada tipo de furo repete-se a cada 10 graus ao longo da superfície curva, de forma desfasada.

Para além disso, as entradas do transdutor e da válvula são, devido à curta distância entre a superfície interna da câmara e a sua face inferior externa, roscadas até encontrarem o corte da janela (que dita a distância referida).

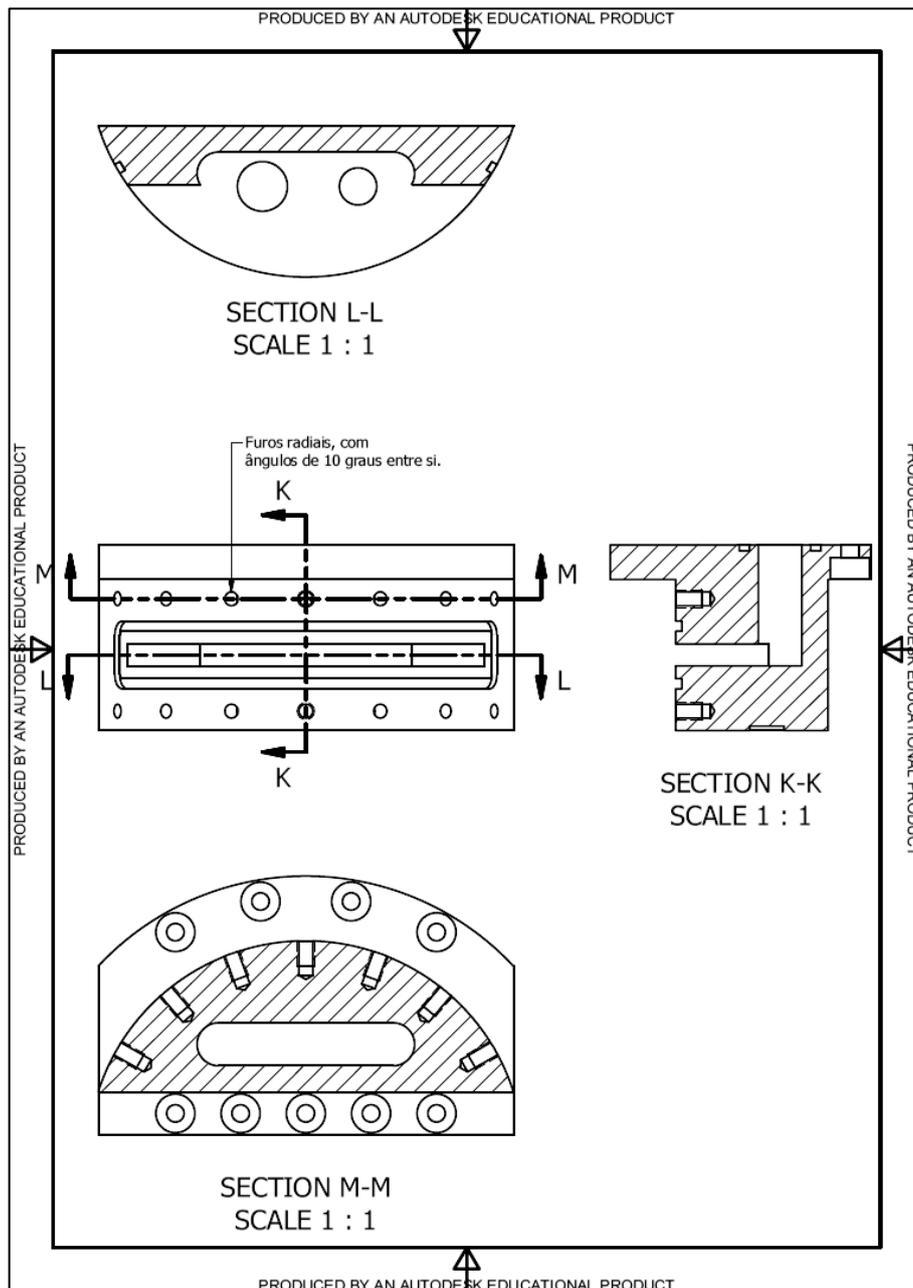



Figura 3-17 - Vista frontal e cortes da câmara de XRD do segundo desenho, revisto

Tal como ilustrado na Figura 3-17, os perfis de corte previstos para este desenho são bastante mais simples do que no primeiro desenho. Ilustrados no corte K-K estão as secções dos rasgos de O-ring a utilizar e dos parafusos roscados da tampa da janela; apesar da proximidade entre estes elementos distintos, a distância ainda é suficiente para ponderar a instalação *a posteriori* de helicóides.

O raio externo de curvatura da face frontal da câmara também foi muito reduzido face à versão inicial do segundo desenho, e em vez de 127,5mm tem agora 50mm, o que ajustando a

distância da amostra à janela aos valores próximos dos utilizados nos cálculos em 3.2.1 se traduz numa distância de interacção da radiação com a janela muito menor e, por conseguinte, menor atenuação dos sinais de entrada e saída.

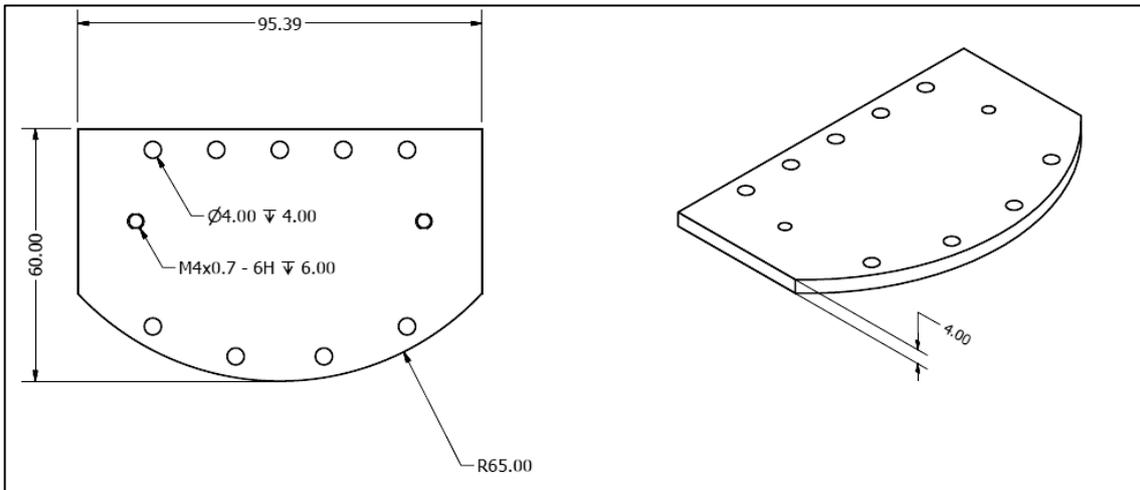



Figura 3-18 - Vista geral e perspectiva da tampa superior do segundo desenho, revisto

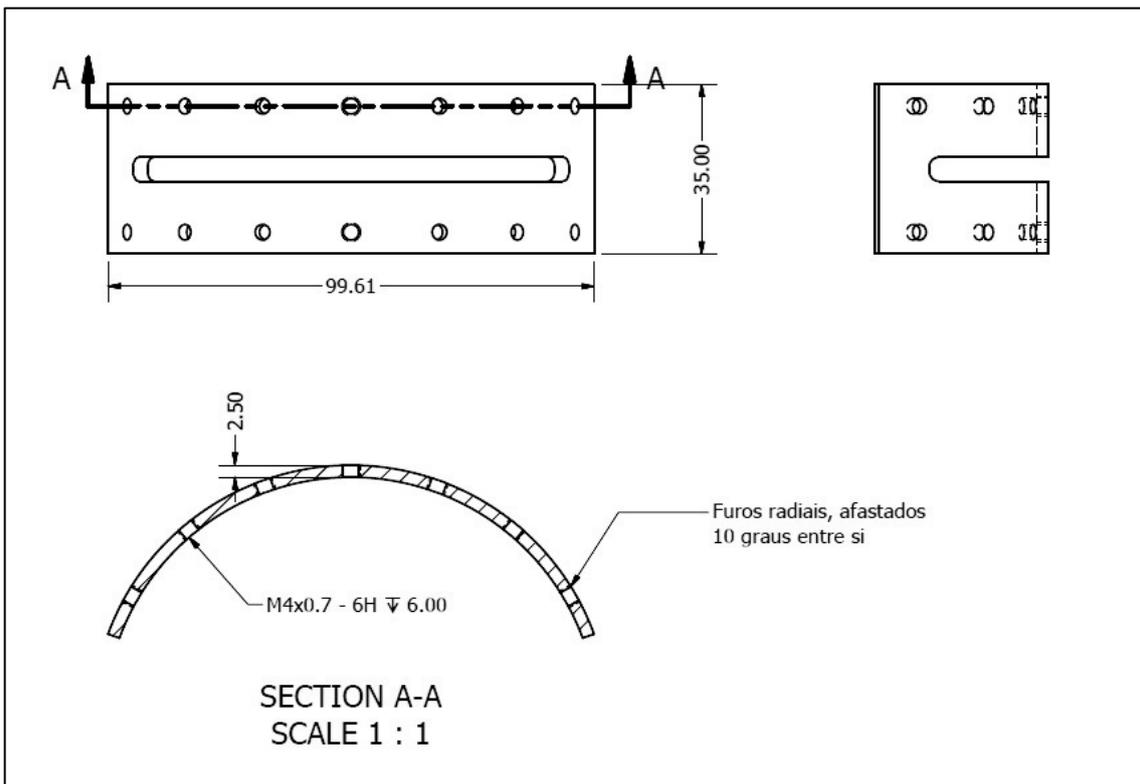



Figura 3-19 - Vistas frontal, lateral e de corte da tampa da janela do segundo desenho, revisto

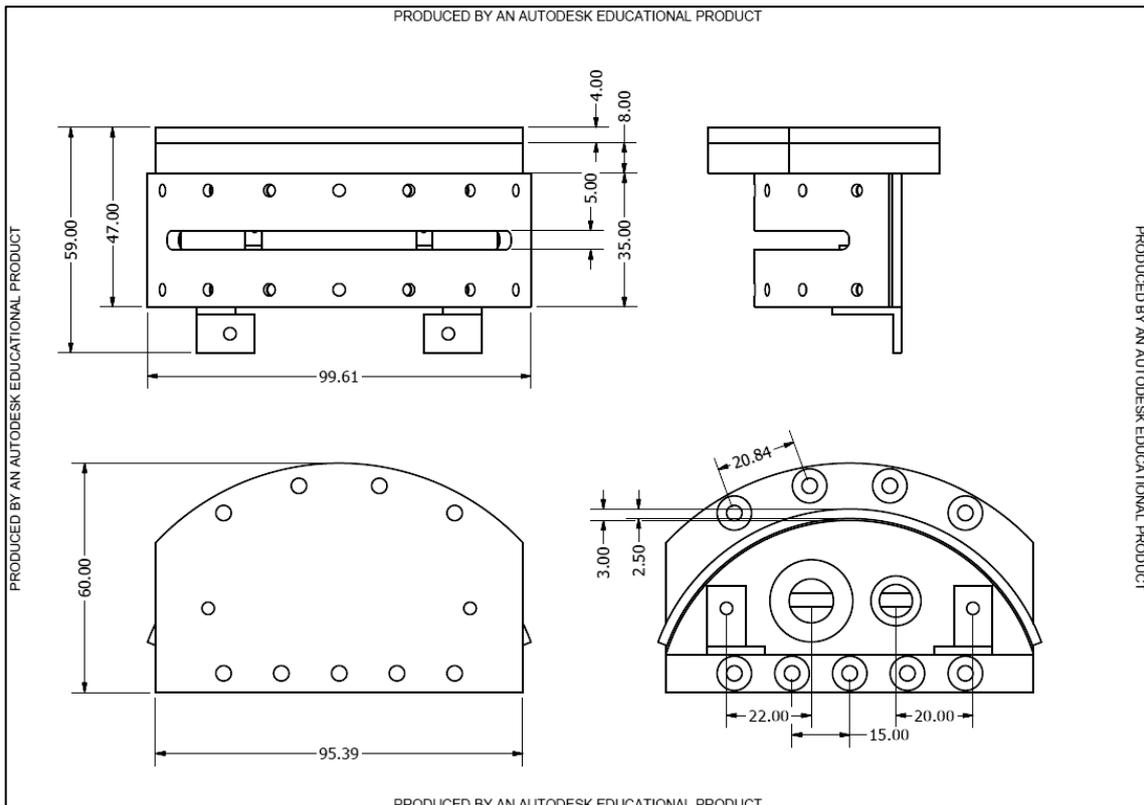



Figura 3-20 – Desde o canto superior esquerdo, no sentido dos ponteiros do relógio: Vista frontal, lateral, inferior e superior da montagem do segundo desenho, revisto

Como é mostrado na Figura 3-20, com a montagem completa à excepção da válvula de gás e do transdutor, a tampa superior que cobre o corte vertical inviabiliza a colocação nesta face de furos para as cantoneiras de fixação ao difractómetro, pelo que esta fixação passa a ser feita apenas com elementos colocados na face inferior. Nesta face são também furadas as conexões para o transdutor e a válvula (vista inferior na Figura 3-20).

Note-se a inclusão de dois furos roscados na tampa superior (vista superior), entre os furos passantes da borda traseira e os furos passantes frontais. Este desenho possibilita a existência de ligações aparafusadas a toda a volta do O-ring da tampa.

A tampa da janela é agora um arco simples, com uma espessura de 2,5mm, fixada a 0,5mm da superfície da câmara de XRD de modo a permitir a colocação da janela de polímero e dos aderentes necessários. O corte da janela é redondo nos extremos de modo a permitir uma maquinação mais simples; a permanência dos cantos arredondados não deverá interferir com as medições, dado que não se esperam picos de difracção úteis para ângulos tão baixos.

Nas figuras abaixo estão representadas perspectivas explodidas da montagem deste desenho, nas quais se pode ver o suporte interno das amostras. Este componente é responsável por impedir que a lâmina na qual é colocado o pó se mova durante a operação do difractómetro – a qual envolve a rotação da plataforma na qual é colocada a câmara.

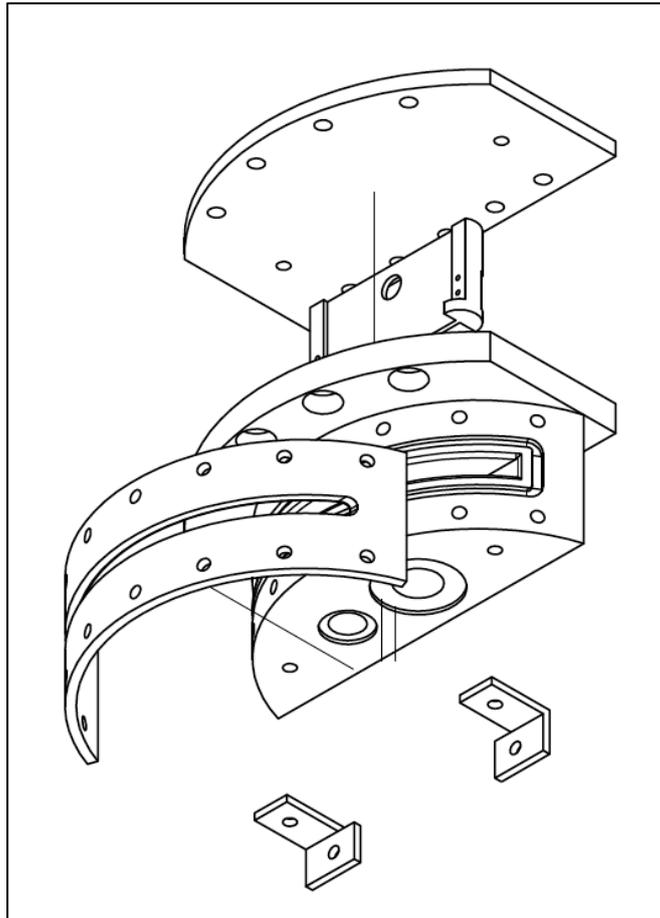



Figura 3-21 - Perspectiva explodida da montagem do segundo desenho, revisto

PARTS LIST		
ITEM	QTY	PART NUMBER
1	1	Apoios_cantoneiras_p8_esboço
2	1	Tampa_janela_p8_esboço
3	1	SS-6P4T-MM-BK
4	1	Caixa_curva_p8_esboço_cópia
5	1	Tampa_superior_p8_esboço
6	1	Suporte_amostras_p8_esboço

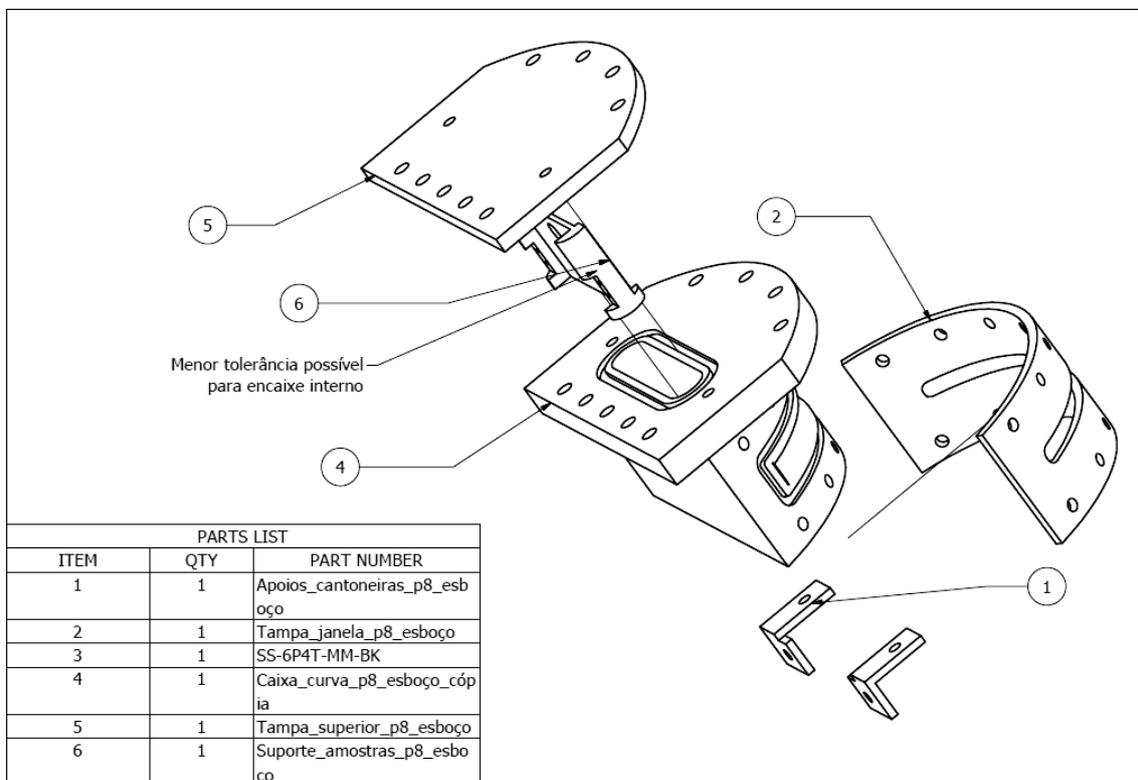



Figura 3-22 - Perspectiva explodida com numeração dos componentes

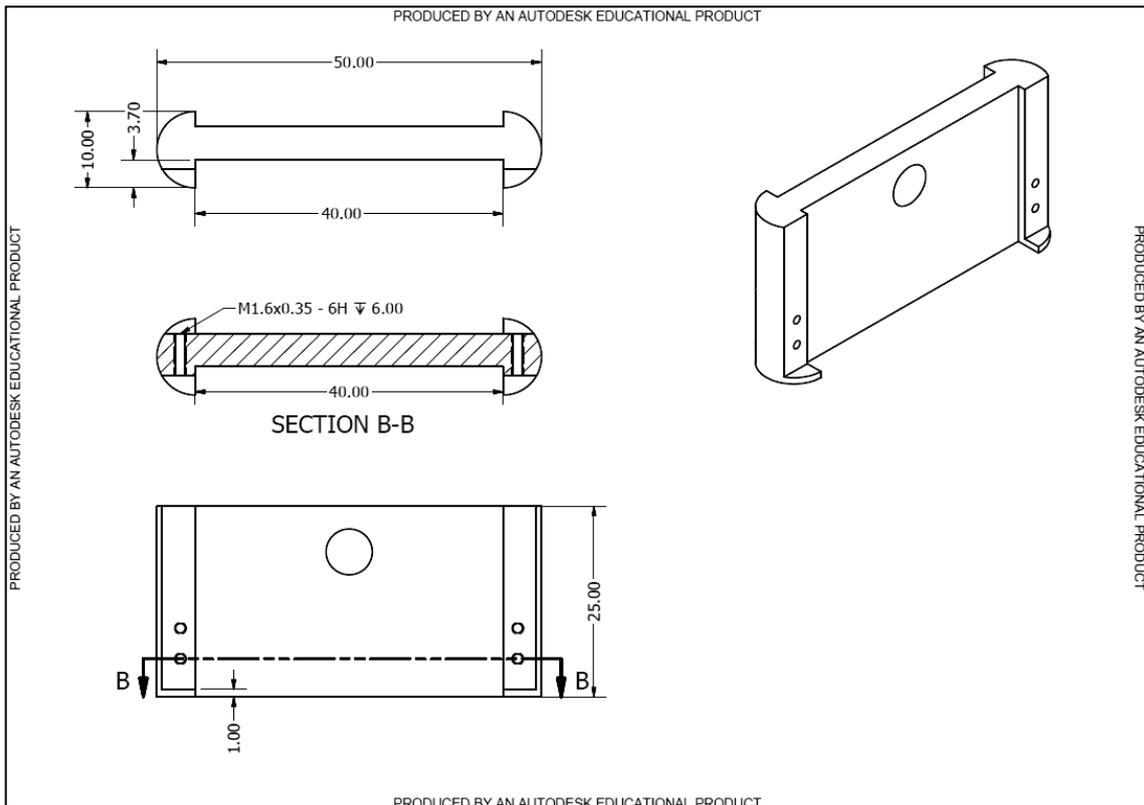



Figura 3-23 – Vistas do suporte interno das amostras

A utilização do suporte interno das amostras pressupõe a colocação da lâmina na sua superfície frontal, seguida de duas placas finas que vão impedir a lâmina de cair para a frente, e que por sua vez são fixas por parafusos roscados nos furos presentes. O suporte interno não será necessariamente metálico, mas a experiência prática mostra-nos que duas peças de alumínio com superfícies polidas tendem a aderir. Como este é o metal no qual a câmara é maquinada, está automaticamente excluído. Outras hipóteses são o aço e um polímero resistente à absorção de hidrogénio, dado que a absorção do gás por um polímero susceptível poderia causar uma expansão macroscópica da peça que impediria a sua remoção posterior da câmara.

3.2.5 Cálculos das ligações aparafusadas

Para que o desenho escolhido para a câmara possa ser fabricado, e de modo a ser testado e utilizado em segurança, é necessário efectuar os cálculos da resistência das ligações parafusadas do desenho final às tensões esperadas.

Nesse sentido foram calculadas as tensões experimentadas por cada uma das tampas da câmara e, de acordo com o número de ligações aparafusadas escolhido para cada, foi calculada a rigidez dessas ligações e o coeficiente de segurança total em cada abertura.

Tendo em conta as dimensões da câmara mostradas anteriormente, bem como o número de parafusos projectado, um ponto por onde começar é o cálculo da força que cada tampa terá de suportar dada uma determinada pressão interna de operação da câmara. Para tal é necessário determinar a área de cada tampa que ficará exposta ao gás.

Na tampa superior esse cálculo é simples. Partindo do princípio que a área até à borda do O-ring pode ser calculada a partir de uma pegada igual à da abertura da câmara à qual é aplicado um *offset* de 2mm em todas as direcções, então temos que

$Largura\ \boldsymbol{L} = 10mm$

$Comprimento\ \boldsymbol{C} = 40mm$

$Raio\ dos\ semicírculos\ \boldsymbol{r} = 5mm$

$Margem\ externa\ \boldsymbol{m} = 2mm$

$A_{T_Topo} = (L + 2 \times m) \times (C + 2 \times m) + \pi(r + m)^2 = 769{,}94mm^2$

Para a tampa da janela foi medido o comprimento do arco do rasgo, que é de 95mm, para se poder tratar esta área como uma projecção rectangular da curva da janela. A margem externa considerada foi a mesma.

$$Altura\ \boldsymbol{h} = 5mm$$

$$Arco\ \boldsymbol{A} = 95mm$$

$A_{T_Janela} = (h + 2 \times m) \times (A + 2 \times m) = 891mm^2$

Para o cálculo da força suportada foi considerada uma pressão de 40bar, bastante mais elevada do que a pressão de operação pretendida e mesmo do que da pressão máxima que se prevê que a janela venha a suportar. Isto garantirá que a câmara em si é segura, e que quaisquer falhas mecânicas se deverão exclusivamente ao desempenho do material da janela.

$F_{Tampa} = 3079{,}8\ N$

$F_{Janela} = 3564\ N$

De notar que os cálculos abordarão apenas estas forças, as componentes da pressão perpendiculares às superfícies, dado que os dois graus de simetria de cada superfície deverão permitir às restantes componentes – de corte – anularem-se mutuamente.

Em seguida foi calculada a rigidez das ligações aparafusadas tal como projectada, e comparada com a força que cada ligação terá de suportar no desenho actual, calculando-se depois o factor de segurança proporcionado por este desenho. Se for suficiente, i.e. igual ou superior ao especificado anteriormente, as ligações aparafusadas consideram-se adequadas para os fins em questão.

Assim, e antes de proceder ao desenho e integração das aberturas, foi efectuado o cálculo dos coeficientes de segurança de Pugsley associados [24]. Estes resultam da aplicação de classificações qualitativas estimadas de várias vertentes da projecção e concepção de um sistema, como mostrada na Tabela 3-5 para o projecto em análise.

Característica e descrição	Classificação	Observações
A – Qualidade dos materiais, da execução, da inspecção e da manutenção	Bom	
B – Controlo sobre cargas aplicadas à peça	Muito bom	O sistema de pressão que vai ser utilizado e os cálculos efectuados permitem um controlo bastante fino das condições
C – Precisão da análise de tensões, dados experimentais, ou experiência prévia	Mau	Não há dados prévios, nem experiência, da utilização de polímeros sob pressão
D – Perigo para os operadores	Sério	
E – Impacto económico	Sério	

Tabela 3-5 - Classificação das diferentes vertentes do projecto segundo os critérios definidos por Pugsley, a partir de [24].

O factor de segurança de Pugsley resulta da multiplicação de dois coeficientes, n_{sx} e n_{sy}. O primeiro resulta da classificação atribuída aos factores A, B e C e o segundo deriva da classificação atribuída a D e E.

$$n_s = n_{sx} n_{sy}$$

Dadas as tabelas apresentadas na imagem abaixo, podemos determinar os factores n_{sx} e n_{sy}:

Characteristic[a]		B = vg	B = g	B = f	B = p
A = vg	C = vg	1.1	1.3	1.5	1.7
	C = g	1.2	1.45	1.7	1.95
	C = f	1.3	1.6	1.9	2.2
	C = p	1.4	1.75	2.1	2.45
A = g	C = vg	1.3	1.55	1.8	2.05
	C = g	1.45	1.75	2.05	2.35
	C = f	1.6	1.95	2.3	2.65
	C = p	1.75	2.15	2.55	2.95
A = f	C = vg	1.5	1.8	2.1	2.4
	C = g	1.7	2.05	2.4	2.75
	C = f	1.9	2.3	2.7	3.1
	C = p	2.1	2.55	3.0	3.45
A = p	C = vg	1.7	2.15	2.4	2.75
	C = g	1.95	2.35	2.75	3.15
	C = f	2.2	2.65	3.1	3.55
	C = p	2.45	2.95	3.45	3.95

[a] vg = very good, g = good, f = fair, and p = poor.
A = quality of materials, workmanship, maintenance, and inspection.
B = control over load applied to part.
C = accuracy of stress analysis, experimental data, or experience with similar parts.

Characteristic[a]	D = ns	D = s	D = vs
E = ns	1.0	1.2	1.4
E = s	1.0	1.3	1.5
E = vs	1.2	1.4	1.6

[a] vs = very serious, s = serious, and ns = not serious
D = danger to personnel.
E = economic impact.

Figura 3-24 - Tabelas do factor de segurança de Pugsley - adaptado de [24]

Assim, foi determinado

$n_{sx} = 1.75$

$n_{sy} = 1.3$

$n_s = 2.275$

Este factor de segurança pode agora ser utilizado para validar ou invalidar os cálculos das tensões suportadas pelas ligações aparafusadas de cada abertura, e que irão ser cobertas posteriormente.

3.2.5.1 Rigidez dos parafusos

Tal como mostrado pelos desenhos finais da câmara, esta está projectada com 9 parafusos passantes e 2 roscados na junção superior e 14 parafusos roscados na junção frontal que suportará a janela. Daí que o cálculo dos coeficientes de segurança para estas junções deva começar pelo cálculo da rigidez das junções. Segundo [24], a rigidez de uma junção aparafusada é a sua resistência à deformação devido a forças externas; no caso em análise as forças aplicadas são quase totalmente paralelas ao eixo de cada parafuso.

Crest diameter, d_c, mm	Coarse Threads (MC) Pitch, p, mm	Coarse Threads (MC) Tensile stress area, A_t, mm^2	Fine Threads (MF) Pitch, p, mm	Fine Threads (MF) Tensile stress area, A_t, mm^2
1	0.25	0.460	-	-
1.6	0.35	1.27	0.20	1.57
2	0.4	2.07	.25	2.45
2.5	0.45	3.39	.35	3.70
3	0.5	5.03	.35	5.61
4	0.7	8.78	.5	9.79
5	0.8	14.2	.5	16.1
6	1	20.1	.75	22
8	1.25	36.6	1	39.2
10	1.5	58.0	1.25	61.2
12	1.75	84.3	1.25	92.1
16	2	157	1.5	167
20	2.5	245	1.5	272
24	3	353	2	384
30	3.5	561	2	621
36	4	817	3	865
42	4.5	1121	-	-
48	5	1473	-	-

Figura 3-25 - Tabela com as dimensões e áreas tênseis dos parafusos métricos (a partir de [24])

O primeiro parâmetro a considerar é o material dos parafusos. Aqui considera-se que todos os parafusos são M4 de classe 4.8. Este último parâmetro identifica a resistência de um parafuso, e um M4 4.8 deverá resistir a uma carga de prova de $2720\ N$ sem deformação nem ruptura da rosca [25]. A área tênsil do parafuso é de $8{,}78\ mm^2$.

Para cada tipo de furo considerado os parafusos terão diferentes comprimentos roscados. Neste âmbito é importante quantificar o comprimento roscado, L_t , e o comprimento não roscado, L_s, de cada parafuso, bem como as quantidades equivalentes utilizadas nos cálculos.

Dado que os parafusos M4 disponíveis não têm comprimento não-roscado, em todos se considera $L_s = 0$. O comprimento não-roscado equivalente, necessário para os cálculos, é

dado por $L_{s_{eq}} = L_s + 0{,}4 \times d_c$, onde d_c é o diâmetro de crista (nominal) do parafuso, neste caso $4\ mm$. Temos assim que para todos os parafusos

$$L_{s_{eq}} = 0 + 0{,}4 \times 4 = 0{,}16\ mm$$

No entanto, devido a constrangimentos de volume da câmara não foi possível desenhar todas as ligações do mesmo modo, pelo que existem três tipos de ligações diferentes: as passantes da tampa superior, as roscadas da tampa superior e as da janela. Para cada uma foi definido um comprimento roscado do parafuso, um comprimento roscado equivalente, e determinados os cones de pressão de cada ligação.

Figura 3-26 - Representação de um cone de pressão originado por uma ligação aparafusada

O modelo dos cones de pressão é utilizado para descrever o comportamento e os limites mecânicos de juntas parafusadas [24]. De cada lado de um aperto, os elementos mecânicos que o efectuam (parafusos, porcas, ou simplesmente um comprimento roscado) vão pressionar o material da junta, formando cones que se referem ao volume da junta colocado sob tensão pelos apertos. A junta em si, feita de várias placas de materiais iguais ou diferentes, é aqui tratada como um conjunto de molas, de constantes de rigidez k muito elevadas, colocadas em série. A largura D é geralmente o diâmetro do elemento que faz pressão sobre a junta. A deformação de um elemento do cone de espessura dx quando sujeito a uma pressão P é dada por [2]

$d\delta = \frac{Pdx}{EA}$, com a área dada por

$A = \pi(r_o{}^2 - r_i{}^2)$.

Tendo em conta o ângulo α do cone de pressão, a deformação pode ser integrada ao longo da espessura t da junta para dar

$$k = \frac{P}{\delta} = \frac{\pi \times E \times d \times \tan\alpha}{\ln\left[\frac{(2 \times t \times \tan\alpha + D - d)(D + d)}{(2 \times t \times \tan\alpha + D + d)(D - d)}\right]} \quad (1)$$

Conhecidos o módulo de Young do material e a espessura do cone considerado, e tomando $\alpha = 30°$, um valor comum para metais, pode ser calculada a rigidez de uma junta. Se o cone de pressão se estender ao longo da junta (i.e. ao longo da fronteira entre duas placas) ou for intersectado pelo cone de pressão do parafuso ou ligação do lado oposto, as regiões resultantes têm que ser calculadas em separado, e tratadas como molas em série, onde

$$k_m = \left(\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{k_i}\right)\right)^{-1}$$

[2] Adaptado de slides de A. Aziz Bazoune, KFUPM, a partir de [24].

Por outro lado, os parafusos vêem a sua rigidez calculada separadamente para as partes roscada e não-roscada, que também são tratadas como elementos de molas em série:

$k_r = \frac{A_r E}{L_{te}}$

$k_c = \frac{A_c E}{L_{se}}$

3.2.5.2 Junta da tampa superior

As ligações passantes da tampa superior são constituídas por uma junção de duas placas, de 3 e 4mm, correspondentes à espessura da ligação do corpo da câmara e da tampa amovível, respectivamente.

Na ligação passante os dois cones de pressão (do parafuso e da rosca) vão originar cinco juntas.

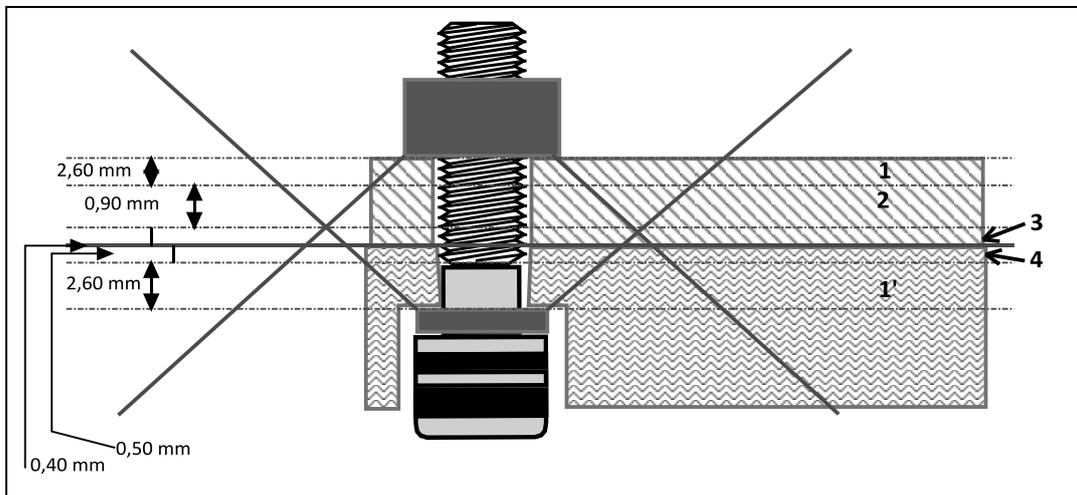



Figura 3-27 - Divisão em cinco juntas dos cones de pressão da ligação passante.

As secções 1 e $1'$ são semelhantes, dado que devido à pequena espessura lateral das placas (apenas 3mm) o cone intersecta a superfície do material a 2,60mm do início. A secção 2 é assim formada por uma parte cónica – um tronco de bases paralelas – e por uma parte cilíndrica, cujas rigidezes são calculadas separadamente, pesadas tendo em consideração o arco de cada região e somadas para determinar a rigidez da secção 2. O mesmo procedimento é seguido para as secções 3 e 4.

Para cada secção da junta, a rigidez é calculada através da equação (1),

$$k_1 = k_{1'} = 1{,}11 \times 10^9 \; N/m$$

$$k_2 = 3{,}45 \times 10^9 \frac{N}{m}$$

$$k_3 = 6{,}04 \times 10^9 \; N/m$$

$$k_4 = 1{,}97 \times 10^9 \; N/m$$

Logo para a ligação passante a rigidez total é

$$k_j = 3{,}61 \times 10^8\ N/m$$

Para os parafusos utilizados nestas ligações, temos $L_t = 7{,}0\ mm$ e $L_s = 0\ mm$, resultando em comprimentos equivalentes $L_{te} = 8{,}256\ mm$ e $L_{se} = 1{,}6\ mm$. As secções roscada e não-roscada têm áreas de $7{,}75\ mm^2$ e $8{,}78\ mm^2$, respectivamente. As rigidezes dos parafusos são então

$$k_r = 1{,}941 \times 10^8\ N/m$$

$$k_c = 1{,}135 \times 10^9\ N/m$$

A rigidez destes parafusos é assim

$$k_b = 1{,}658 \times 10^8\ N/m$$

No que respeita às duas ligações roscadas da tampa superior, estas são divididas em apenas três secções. A secção 1 diz respeito à placa da tampa até à profundidade em que o cone de pressão da cabeça intersecta o da rosca, a segunda secção vai desta intersecção à junta entre placa e corpo da câmara e a secção 3 cobre o cone de pressão desde metade do comprimento da rosca até à junta.

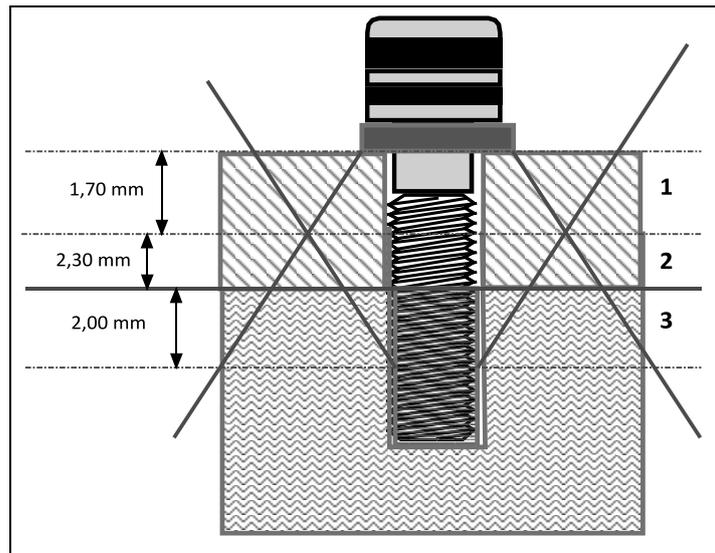



Figura 3-28 - Divisão em três secções dos cones de pressão da ligação roscada.

Fazendo de novo uso da equação (1), temos

$$k_1 = 1{,}47 \times 10^9\ N/m$$

$$k_2 = 9{,}32 \times 10^8\ N/m$$

$$k_3 = 1{,}71 \times 10^9\ N/m$$

$$k_j = 1{,}31 \times 10^8\ N/m$$

A rigidez desta junta é claramente inferior à das juntas passantes, no entanto o número muito superior destas últimas deve garantir um bom coeficiente de segurança para a junta na sua totalidade.

Os parafusos utilizados nesta junta têm menos 1mm de comprimento roscado que os da junta passante, logo $L_t = 6{,}0\ mm$ e $L_{te} = 7{,}256\ mm$. Os valores para o comprimento não-roscado mantêm-se.

$$k_r = 2{,}209 \times 10^8\ N/m$$

$$k_c = 1{,}135 \times 10^9\ N/m$$

A rigidez destes parafusos é assim

$$k_b = 1{,}849 \times 10^8\ N/m$$

A partir das rigidezes calculadas pode ser determinado o parâmetro de rigidez C_k:

$$C_k = \frac{k_b}{k_b + k_j}$$

Calculado este, determina-se a carga de pré-tensão,

$$F_i = n_s(1 - C_k) \times F_{tampa}$$

Isto permite definir a carga aplicada na junta e a força aplicada quando a força na junta, F_j, é nula:

$$F_j = F_i - (1 - C_k) \times F_{tampa}$$

$$F_{tampa}^* = \frac{F_i}{(1 - C_k)}$$

Daqui pode ser calculado o primeiro coeficiente de segurança, contra separação na junta, que confirma os cálculos efectuados:

$$n_{sj} = \frac{F_{tampa}^*}{F_{tampa}} = 2{,}275$$

Parâmetro/ grandeza	Junta passante	Junta roscada
$\boldsymbol{C_k}$	0,275	0,585
$\boldsymbol{F_i}$ $(\boldsymbol{N})$	5081	2909
$\boldsymbol{F_j}$ $(\boldsymbol{N})$	2848	1631
$\boldsymbol{F_{tampa}^*}$ $(\boldsymbol{N})$	7006	7006

Tabela 3-6 - Parâmetros para determinação da segurança contra separação da junta na tampa superior

A segurança à cedência destas juntas pode ser calculada partindo do diâmetro primitivo dos parafusos, $d_p = d_c - 0{,}65 \times p$. Daqui podemos calcular o ângulo α,

$$\alpha = \tan^{-1}\left[\frac{p}{\pi \times d_p}\right]$$

Este ângulo servirá para calcular o binário aplicado nas roscas e de atrito nas roscas, dados por

$$T_{rosca} = F_i \times \frac{d_p}{2} \times \frac{\mu + \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \times \tan\alpha}{\cos\left(\frac{\beta}{2}\right) - \mu \times \tan\alpha}$$

$$T_{atrito_porca} = F_i \times \frac{\mu}{2} \times \frac{2{,}5 d_c}{2}$$

$\mu = \cos[\tan^{-1}(cos(\alpha) \times \tan(\beta/2))]$ e $\beta = 60°$ para roscas métricas.

As componentes da tensão sentidas pelos parafusos durante o aperto são dadas por

$$\sigma = \frac{F_i}{A_t}$$

$$\tau = \frac{16 \times T_{rosca}}{\pi d_r^3}$$

$$\sigma_{eq_VonMises} = \sqrt{\sigma^2 + 3\tau^2}$$

$n_{ced} = \frac{\sigma_{ced}}{\sigma_{eq_VonMises}}$, onde σ_{ced} é a tensão de cedência da classe de parafusos considerada – e que é de $3{,}40 \times 10^8\ Pa$ para os parafusos da classe 4.8.

Significado	Símbolo (unidades)	Junta passante	Junta roscada
Rigidez da junta	k_j (N/m)	4,37E+08	1,31E+08
Rigidez do parafuso	k_b (N/m)	1,66E+08	1,85E+08
Parâmetro de rigidez	C_k	0,275	0,585
Força normal	F_{tampa} (N)	3080	3080
Carga de pré-tensão	F_i (N)	5081	2909
Força exercida sobre a junta	F_j (N)	2848	1631
Força norma quando F_j=0	F_{tampa}* (N)	7006	7006
Factor segurança contra separação da junta	n_{sj}	2,275	2,275
-	α (°)	3,597	3,597
Ângulo para roscas métricas	β (°)	60	60
Coeficiente de atrito	µ	0,0545	
Número de parafusos		9	2
Binário exercido sobre a rosca	T_{rosca} (Nm)	0,1263	0,3255
Binário de atrito exercido sobre cada porca	T_{atrito_porca} (Nm)	0,0769	n.a.
Tensão normal exercida sobre cada parafuso	σ (Pa)	6,430E+07	1,657E+08
Tensão de corte exercida sobre cada parafuso	τ (Pa)	3,339E+07	5,349E+07
Tensão de von Mises exercida sobre cada parafuso	$\sigma_{eq_VonMises}$ (Pa)	8,648E+07	1,898E+08
Factor de segurança contra cedência	n_{ced}	3,931	1,791

Tabela 3-7- Parâmetros para determinação da segurança contra cedência na tampa superior

Pelos coeficientes de segurança contra cedência calculados é possível afirmar que dentro dos parâmetros definidos, a operação segura da câmara de difracção está assegurada, validando o desenho das ligações da câmara para a tampa superior.

3.2.5.3 *Junta da tampa da janela*

A análise da tampa da janela e das tensões nela aplicada é significativamente mais simples do que para a tampa superior, dado que a primeira só é compatível com um tipo de ligações aparafusadas. Todas as ligações da janela são portanto roscadas; isto significa que o perfil dos cones de pressão é muito semelhante ao das ligações roscadas da tampa superior, com as devidas modificações na espessura de cada secção:

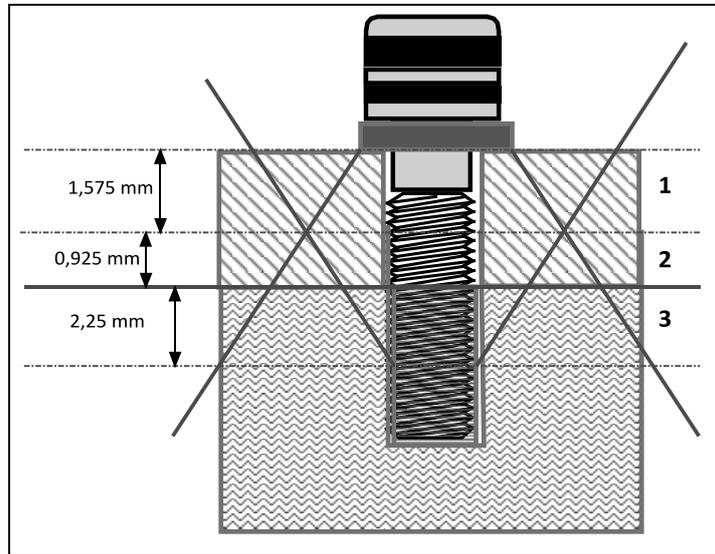



Figura 3-29 - Divisão em três juntas dos cones de pressão da ligação roscada da janela.

$$k_1 = 1{,}56 \times 10^9 \ N/m$$

$$k_2 = 1{,}34 \times 10^9 \ N/m$$

$$k_3 = 7{,}84 \times 10^8 \ N/m$$

$$k_j = 3{,}75 \times 10^8 \ N/m$$

Para os parafusos, $L_t = 8{,}0 \ mm$ e $L_{te} = 9{,}256 \ mm$. O comprimento roscado é ainda nulo, logo $L_s = 1{,}6 \ mm$. A rigidez destes parafusos é dada por

$$k_r = 1{,}732 \times 10^8 \ N/m$$

$$k_c = 1{,}135 \times 10^9 \ N/m$$

A rigidez equivalente de cada parafuso é igual a

$$k_b = 1{,}502 \times 10^8 \ N/m$$

A partir destes dados efectuaram-se os mesmos cálculos que para as ligações roscadas superiores, tendo sido possível calcular o coeficiente de segurança contra cedência.

Significado	Símbolo (unidades)	Junta roscada
Rigidez da junta	k_j	3,750E+08
Rigidez do parafuso	k_b	1,502E+08
Parâmetro de rigidez	C_k	0,286
Força normal	F_{tampa}	3564
Carga de pré-tensão	F_i	5789
Força exercida sobre a junta	F_j	3244
Força norma quando F_j=0	F_{tampa}*	8108
Factor segurança contra separação da junta	n_{sj}	2,275
-	α	3,597
Ângulo para roscas métricas	β	60
Coeficiente de atrito	μ	0,0545
Número de parafusos		14
Binário exercido sobre a rosca	T_{rosca}	0,092522
Tensão normal exercida sobre cada parafuso	σ	4,709E+07
Tensão de corte exercida sobre cada parafuso	τ	1,520E+07
Tensão de von Mises exercida sobre cada parafuso	$\sigma_{eq_VonMises}$	5,396E+07
Factor de segurança contra cedência	n_{ced}	6,301

Tabela 3-8 - Parâmetros para determinação da segurança contra cedência na tampa da janela

3.2.6 Sistema de pressão da câmara

Para poder funcionar como um banco de testes de hidretos metálicos a câmara terá de estar ligada a um sistema de fornecimento e evacuação de gás. Como na câmara de difracção de raios-X a presença do gás assumirá características estáticas (pressão, temperatura) em vez de dinâmicas (fluxo) considerou-se desnecessária a existência de duas ligações ao sistema de pressão (uma para colocação e outra para extracção de gás), devendo a colocação e extracção de hidrogénio ser feita através do mesmo circuito. Esta configuração emula o funcionamento da câmara de amostras do sistema volumétrico descrito no Capítulo 4. Para tal utilizar-se-ão válvulas colocadas em pontos estratégicos de um sistema simples, como se pode ver no diagrama apresentado.

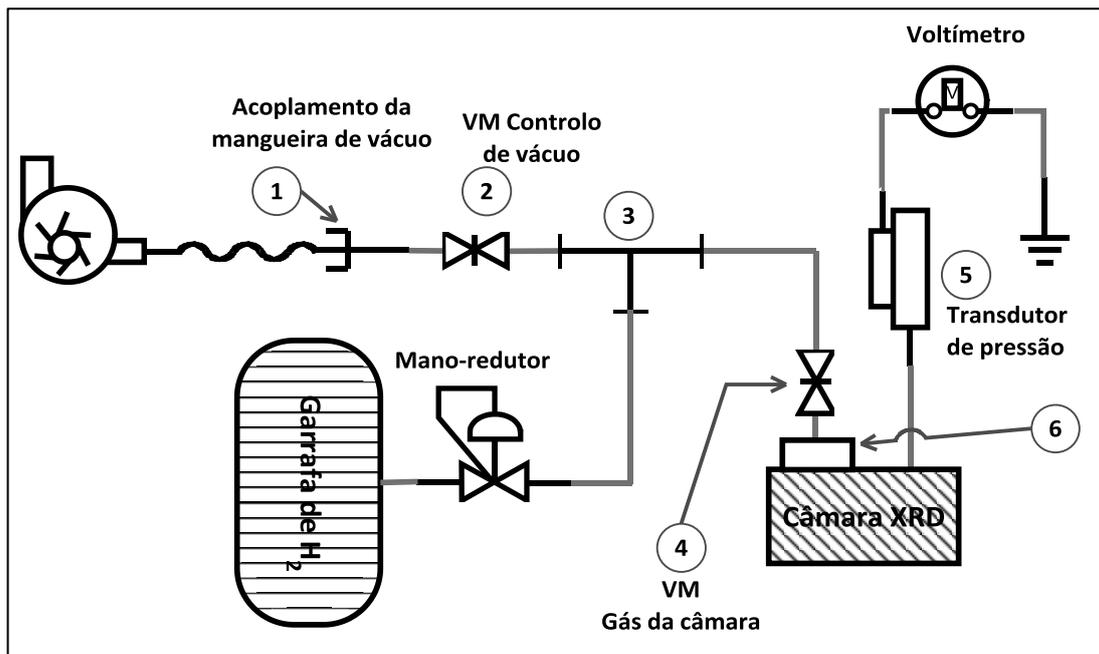



Figura 3-30 - Diagrama do sistema de pressão projectado para a câmara.

A ligação de um sistema de pressão e de um transdutor de pressão condicionaram significativamente o desenho da câmara, como pode ser visto pelos desenhos do segundo *design*.

De acordo com os requisitos para o projecto, era necessário ligar a câmara a um sistema de gás capaz de fornecer até 20 bar de pressão, bem como a um transdutor capaz de medir essa pressão. Embora não seja estritamente necessário adquirir um transdutor que meça pressões absolutas, a presença de um permitirá utilizar a câmara para efectuar cargas e descargas de gás em amostras, e estimar com um grau de certeza elevado qual a concentração de gás na amostra. Apesar de esta análise preceder os ensaios na câmara, para a amostra utilizada será talvez preferível saber com precisão a pressão utilizada, já que tal alargará bastante o espectro de medições possíveis de efectuar com o equipamento.

O passo seguinte é seleccionar um transdutor com uma conexão que se adeque às dimensões da câmara. Concluiu-se que um dos fabricantes com mais produtos na área dos transdutores, a Keller AG, possuía vários transdutores com uma conexão *standard* denominada $G1/4$ (pela dimensão em polegadas do diâmetro passante da rosca), tendo então sido possível seleccionar um transdutor com output em voltagem que oferecesse a melhor resolução possível para as pressões previstas, a um custo razoavelmente reduzido.

Após alguma pesquisa no *site* da *Farnell.com*, um fornecedor de equipamentos electrónicos, foi seleccionado o transdutor KELLER PA-21Y, na versão de 25bar de pressão relativa (*gauge pressure*), com output em voltagem entre -1 e 5V [26], e no qual os valores negativos de voltagem se traduzem em pressões inferiores à atmosférica. Este transdutor pode ser ligado à interface electrónica através de um conector mPm, de quatro fios.

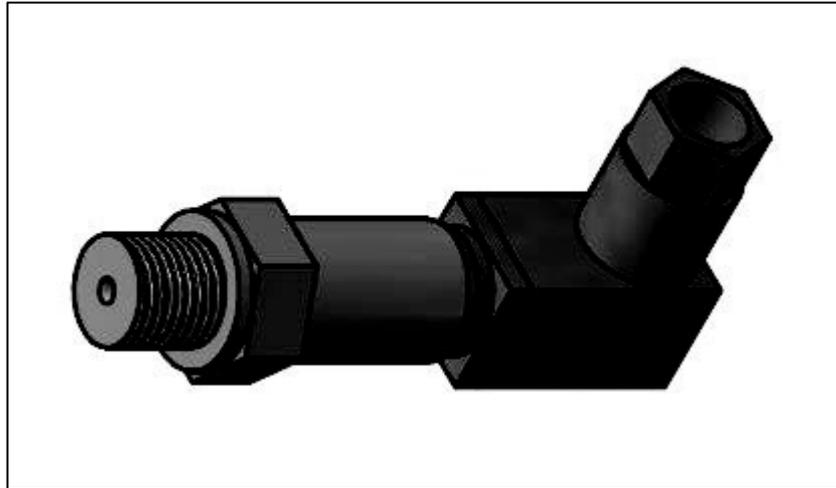



Figura 3-31 – Modelo 3D do transdutor de pressão Keller PA-21Y (esquerda) com conector mPm (direita)

No que respeita à ligação de gás à câmara, esta será mediada por uma válvula de quarto de volta da Swagelok, seleccionada devido ao custo e dimensões reduzidas e à capacidade de suportar até 206 bar de pressão [27]. A válvula liga-se a tubos de aço de 6mm de ambos os lados.

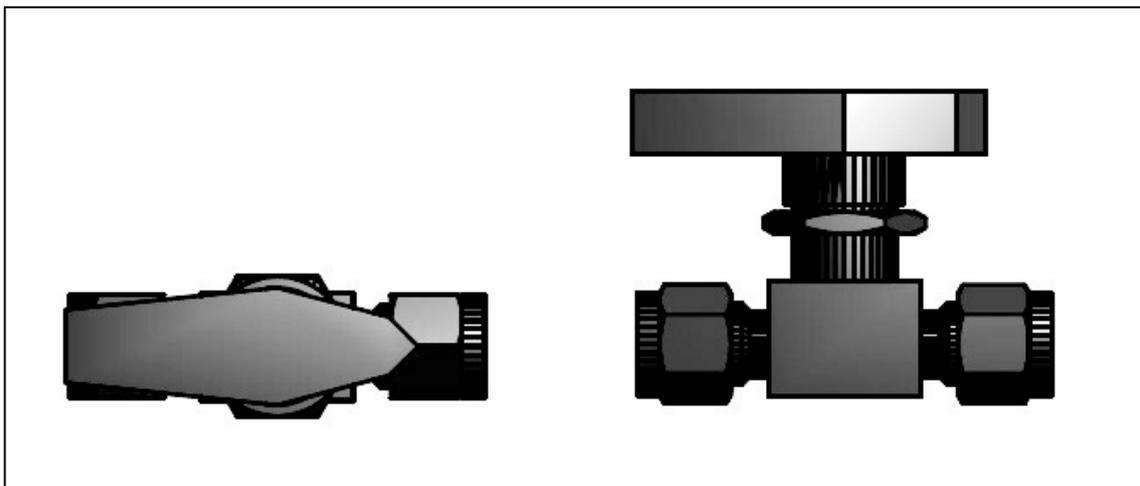



Figura 3-32 - Modelo 3D da válvula SS-6P4-MM utilizada à entrada da câmara de difracção [27]

Na concepção do resto do sistema de pressão foram tido em conta os materiais já existentes em stock, o que permitirá utilizar uma válvula da NovaSwiss após a conexão com a mangueira de vácuo. O tubo que sai desta válvula tem um diâmetro externo de ¼´´, mas na ponta oposta poderá ser maquinado para um O.D. de 6mm para se conectar aos componentes da Swagelok escolhidos. Esta é a única adaptação específica ao projecto, dado que não foi possível encontrar nos catálogos conexões F-F entre tubos de 1/4´´ e tubos de 6mm de plástico. Em baixo segue-se uma lista dos componentes escolhidos de acordo com a numeração utilizada na Figura 3-30:

1. Conexão da mangueira de vácuo à tubagem metálica. Peça maquinada nas oficinas do LIP de acordo com os standards vigentes para estas conexões. Tem um O-ring de Viton (FKM) suportado por um anel de alumínio;

2. Válvula 530.0152 da NovaSwiss. Válvula Manual (VM) de controlo do vácuo.

3. Conexão em T, código 3804 06 00 da Legris. Peça em aço inoxidável. Liga à válvula de controlo de vácuo através de duas peças, 3101 06 10 da Legris e SS-6M0-7-2RP da Swagelok, e um tubo metálico com uma ponta em rosca da NovaSwiss para a VM e outra maquinada em tubo de 6mm de O.D..

4. VM SS-6P4-MM da Swagelok. Válvula de quarto de volta com obturador simples, em aço inoxidável. Ligação à câmara de difracção para introdução e evacuação de gás através do adaptador SS-6-MTA-1-2RS da Swagelok. Ligação ao circuito de tubos de plástico através dos adaptadores SS-6-MTA-7-2RP da Swagelok e 3101 06 10 da Legris.

5. Transdutor Keller PA-21Y de pressão relativa. Output em voltagem, conexão de 3 fios.

6. Conector SS-6-MTA-1-2RS da Swagelok. Conector Tubo Macho 6mm para rosca Macho, tamanho G1/8´´. Em aço inoxidável.

7. Ligação do mano-redutor ao circuito de tubos de plástico através dos adaptadores SS-6-MTA-7-2RP da Swagelok e 3101 06 10 da Legris.

3.2.6.1 Vedantes da câmara

Dado o formato não-convencional das ligações ao exterior da câmara, também os O-rings terão de seguir um percurso não-convencional. Enquanto que nas flanges *standard* podem ser utilizados vedantes metálicos, que são deformados pelo aperto da ligação e podem ser substituídos de imediato, neste caso terá de ser utilizado um O-ring flexível, de material plástico compatível com hidrogénio gasoso, e resistente a compressão mecânica repetida.

Pelas suas características mecânicas, bem como pela sua compatibilidade com o hidrogénio gasoso [28], foi decidido adquirir O-rings de Viton, nome comercial de um fluoro-elastómero (FKM) extensivamente utilizado na indústria de vedantes.

3.3 Bibliografia

[1] Anton Paar GmbH, “XRK 900 - Technical Specifications,” Especificações do fabricante, Anton Paar GmbH, [Online]. Disponível em: http://www.anton-paar.com/Reactor-Chamber-XRK-900/XRD/60_Corporate_en?product_id=138. [Acedido em 29 1 2013].

[2] E. I. du Pont de Nemours and Company, “Summary of Properties for Kapton Polyimide Films,” Especificações do fabricante, E. I. du Pont de Nemours and Company, [Online]. Disponível em: http://www2.dupont.com/Kapton/en_US/assets/downloads/pdf/summaryofprop.pdf. [Acedido em 29 1 2013].

[3] SABIC, “Lexan 8010 Film Product Datasheet,” Especificações do fabricante, SABIC, [Online]. Disponível em: http://www.sabic-ip.com/resins/DataSheet/Internet/PDF/1002002131_1002003943_1002038024_SI.pdf. [Acedido em 29 1 2013].

[4] F. R. Powell e H. H. de Lopez, “The Development of Ultrathin Polyimide for Laser Target and other Applications,” Relatório, Luxel Corporation, 1997. [Online]. Disponível em: http://www.luxel.com/PDF_doc/lasert.pdf. [Acedido em 29 1 2013].

[5] DuPont Teijin Films, “Mylar polyester film,”Especificações do fabricante, DuPont Teijin Films, [Online]. Disponível em: http://usa.dupontteijinfilms.com/informationcenter/downloads/Physical_And_Thermal_Properties.pdf. [Acedido em 29 1 2013].

[6] “Filter Transmission,” Ferramenta de software, Lawrence Berkeley National Laboratory. [Online]. [Acedido em 29 1 2013].

[7] National Institute for Standards and Technology, “X-Ray Transition Energies Database,” Base de dados, NIST, [Online]. Disponível em: http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/Html/search.html. [Acedido em 29 1 2013].

[8] X. An, Q. Li, J. Zhang, S. Chen e Y. Yang, “Phase equilibria of the La–Ni–Cu ternary system at 673 K: Thermodynamic modeling and experimental validation,” *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry,* vol. 36, pp. 8-15, Março 2012.

[9] L. Baum, M. Meyer e M. Mendoza-Zélis, “Complex Mg-based hydrides obtained by mechanosynthesis: Characterization and formation kinetics,” *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 33, pp. 3442-3446, Julho 2008.

[10] H.-L. Chu, S.-J. Qiu, Q.-F. Tian, L.-X. Sun, Y. Zhang, F. Xu, Y.-Y. Liu, Y.-N. Qi e M.-Q. Fan, “Effect of ball-milling time on the electrochemical properties of La–Mg–Ni-based hydrogen storage composite alloys,” *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 32, pp. 4925-4932, Dezembro 2007.

[11] F. Delogu e G. Cocco, “Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe–Ti and Cu–Ti amorphous alloys by mechanical alloying,” *Journal of Alloys and Compounds 352 (2003) 92–98,* vol. 352, pp. 92-8, 24 Março 2003.

[12] A. Dos Santos, R. Ambrosio e E. Ticianelli, “Electrochemical and structural studies on nonstoichiometric AB2-type metal hydride alloys,” *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 29, pp. 1253-1261, Setembro 2004.

[13] G. Çakmaka, Z. Károlyb, I. Mohaib, T. Öztürka e J. Szépvölgyib, “The processing of MgeTi for hydrogen storage; mechanical milling and plasma synthesis,” *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 35, pp. 10412-10418, Outubro 2010.

[14] R. Ölmez, G. Çakmak e T. Öztürk, “Combinatorial search for hydrogen storage alloys: MgeNi and MgeNieTi,” *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 35, p. 11957–11965, Novembro 2010.

[15] Y. Yan, Y. Chen, H. Liang, X. Zhou, C. Wu, M. Tao e L. Pang, “Hydrogen storage properties of V–Ti–Cr–Fe alloys,” *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 454, pp. 427-431, 24 Abril 2008.

[16] A. Kocjan, A. Gradisek, N. Daneu, T. Apih, P. McGuiness e S.Kobe, “Structural and magnetic changes in hydrogenated TiFe1-xNix alloys,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* vol. 324, pp. 2043-2050, Julho 2012.

[17] W. C. Young e R. G. Budynas, “Roark's Formulas for Stress and Strain,” em *Flat Plates*, New York, McGraw-Hill, 2002, pp. 427-524.

[18] C. Livermore e J. Voldman, “6.777J/2.751J Material Properties Database,” Tabela de dados [Online]. Disponível em: http://www.mit.edu/~6.777/matprops/matprops.htm. [Acedido em 2013 08 30].

[19] C. San Marchi e B. P. Somerday, “Technical Reference on Hydrogen Compatibility of Materials,” Relatório, Sandia National Laboratories, Livermore, CA, 2008.

[20] S. A. Steward, “Review of Hydrogen Isotope Permeability Through Materials,” Relatório, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1983.

[21] Aerospace Specification Metals, Inc., “Aluminum 6061-T6; 6061-T651,” Especificações do fabricante, Aerospace Specification Metals, Inc., [Online]. Disponível em: http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MA6061t6. [Acedido em 28 4 2013].

[22] I. Aerospace Specification Metals, “AISI Type 316 Stainless Steel, annealed sheet,” Especificações do fabricante, Aerospace Specification Metals, Inc., [Online]. Disponível em: http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MQ316A. [Acedido em 28 4 2013].

[23] Emhart Technologies, “Helicoil Insert Systems,” Catálogo [Online]. Disponível em: http://noblefix.com/PDF/Helicoil/HeliCoil-Catalogue.pdf. [Acedido em 24 06 2013].

[24] B. Hamrock, B. Jacobson e S. Schmid, Fundamentals of Machine Elements, McGraw Hill, 1999.

[25] Fuller Metric Parts Ltd., “Proof Loads for Fasteners,” Tabela de padrões [Online]. Disponível em: http://www.fullermetric.com/technical/information/tech_proof_loads.aspx. [Acedido em 24 06 2013].

[26] Keller AG, “KELLER - PA-21Y / 25BAR / 81554.33 / 0-5V - TRANSMITTER, PRESSURE, 25BAR,” Especificações do fabricante Farnell, [Online]. Disponível em: http://pt.farnell.com/keller/pa-21-25bar-81554-33-0-5v/transmitter-pressure-25bar/dp/2253634?Ntt=2253634. [Acedido em 28 06 2013].

[27] Swagelok, “Plug Valves - P4T and P6T series,” Especificações do fabricante [Online]. Disponível em: http://www.swagelok.com/tools/download_pdf.aspx?part=SS-6P4T-MM&configured=False. [Acedido em 28 06 2013].

[28] New Deal Seals, “O-Ring Technical Handbook,” Relatório [Online]. Disponível em: http://www.newdealseals.com/catalogues/O-Rings.pdf. [Acedido em 02 07 2013].

4 Preparação das amostras de hidretos metálicos

O estudo da estrutura cristalina de hidretos metálicos por via de difracção de raios X foi precedido por um estudo dos compostos metálicos ao nível da absorção e desorção de hidrogénio, em ambiente controlado, e a diferentes pressões.

4.1 Sistema Sievert

Neste capítulo são descritos os métodos e os resultados do estudo de vários tipos de compostos que formam hidretos metálicos com relativa facilidade. De modo a avaliar a capacidade das amostras de reter hidrogénio, é necessária uma montagem na qual possa ser introduzido este gás sob pressão de modo a poder ser efectuado o cálculo das quantidades absorvidas por diferentes amostras. Isto é possível utilizando um volume de referência que serve de comparação para um qualquer volume que contenha as amostras, numa montagem normalmente denominada de sistema Sievert, e cujo diagrama se mostra na Figura 4-1.

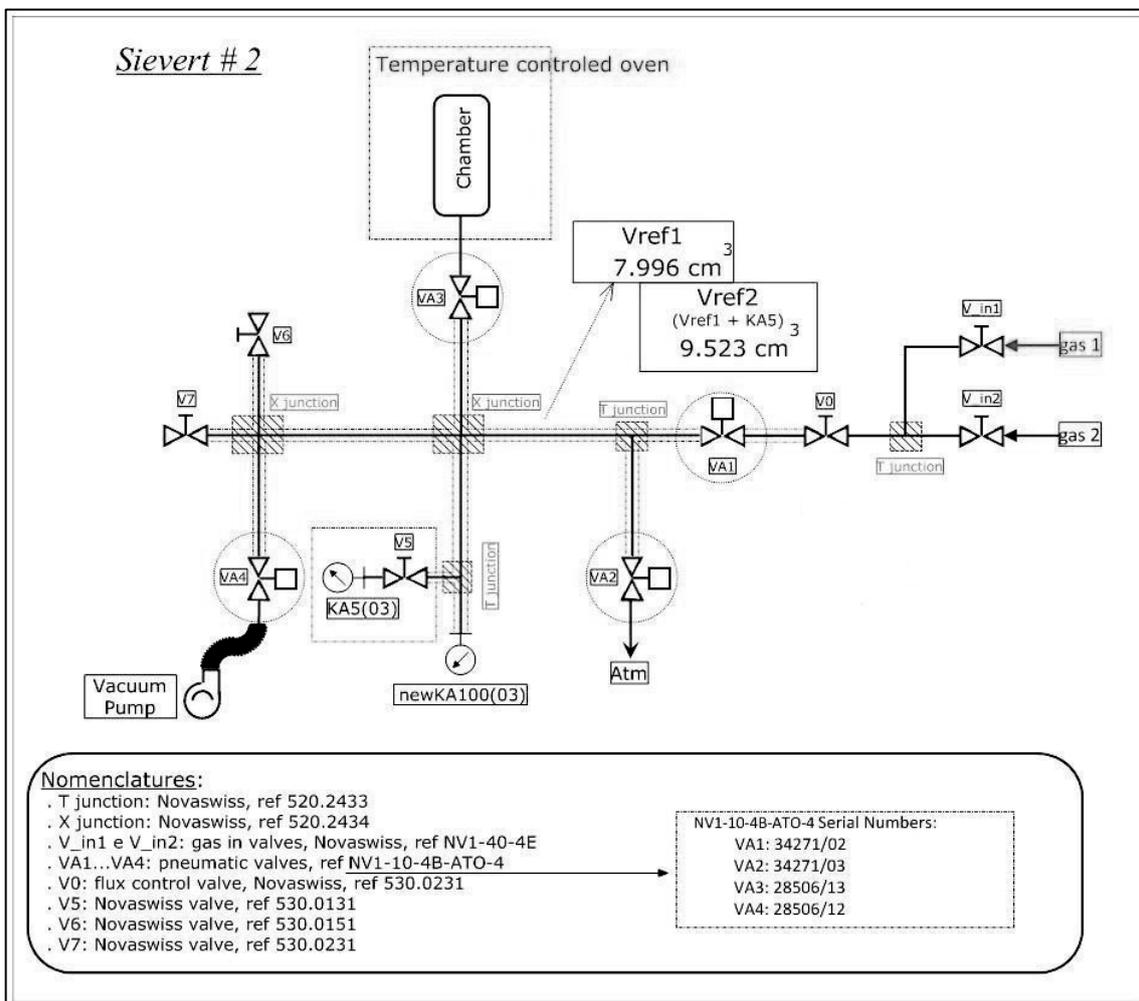



Figura 4-1 - Diagrama do módulo de volumetria Sievert#2

O Sievert está configurado de modo a que seja possível montar ou desmontar rapidamente uma câmara com amostras ligada à válvula VA3, ou um volume auxiliar na válvula V6. Também é possível utilizar a válvula V7 para montar um tubo de calibração com o qual se torna possível calibrar o volume de referência do Sievert, V_{ref}. À data da utilização do sistema para este

projecto este valor já estava fixo, assim tendo permanecido dado que nunca foram modificados os componentes incluídos no dito volume.

Os transdutores de pressão estão ligados ao volume de referência do Sievert de modo a possibilitar medições precisas da variação de pressão. O KA5 tem um limite de operação de 5 bar e não é utilizado nos ensaios efectuados, estando protegido por uma válvula manual.

Os transdutores de pressão, bem como uma resistência calibrada para medição da temperatura – vulgo PT100 – podem ser ligados a uma placa de aquisição e digitalização de dados NI-DAQ com a qual é possível registar os valores de pressão e temperatura e a sua variação com o tempo. Os dados podem depois ser visualizados e gravados com o auxílio de uma plataforma LabVIEW desenvolvida para o efeito por Edivagner Ribeiro, agilizando enormemente o processo de captura e análise de dados.

À data da elaboração da dissertação, e através de um processo de melhoramentos contínuos no sentido de aumentar a sua funcionalidade – levados a cabo por Valdemar Domingos e Edivagner Ribeiro – o Sievert #2 permite uma operação semi-automática e um controlo de fluxo manual razoavelmente simples. Um sistema prévio, denominado Sievert#1, funciona no mesmo princípio mas as válvulas são accionadas manualmente, razão pela qual nas medições de estanquicidade e absorção mostradas nesta dissertação foi sempre utilizado o Sievert#2.

4.1.1 Algoritmo de cálculo de quantidades de gás – o método volumétrico

A utilização do sistema Sievert para adquirir dados só é possível devido à implementação, por Valdemar Domingos e Edivagner Ribeiro, de um algoritmo que permite a utilização dos dados adquiridos digital ou manualmente no cálculo das quantidades iniciais e absorvidas do gás em análise, implementando com sucesso o método volumétrico de determinação da quantidade de gás absorvido [1]. O processo, que tira partido da existência do sistema Sievert descrito acima, pode ser condensado nos diagramas mostrados abaixo.

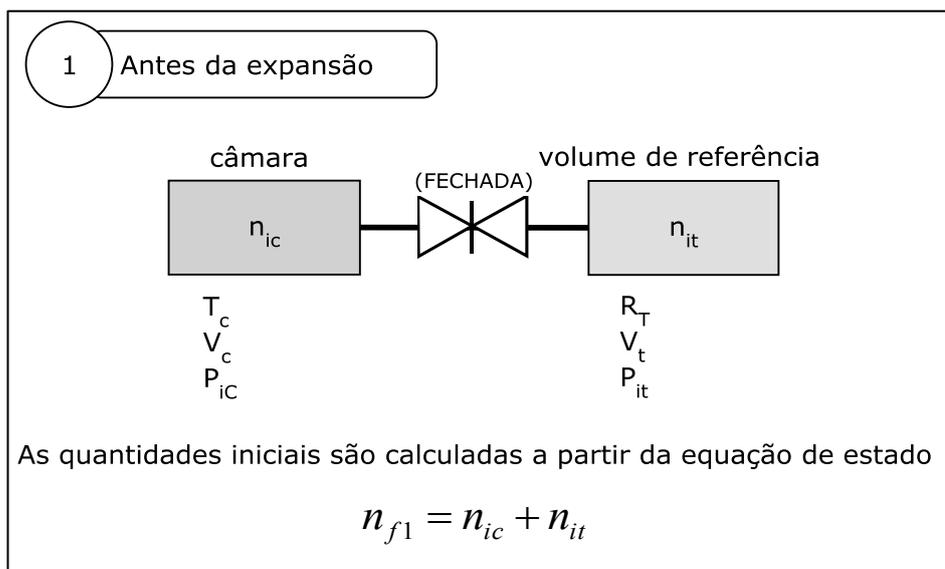



Figura 4-2 - Primeira parte do algoritmo de cálculo de quantidades

Para uma operação de carga de uma amostra a pressão inicial na câmara, ou P_{ic}, começa por ser nula. Isto permite calcular a quantidade de gás no volume de referência, n_{it}, que depois será repartida pelos dois volumes. Nas iterações seguintes da operação de absorção isotérmica a pressão inicial da câmara já não será nula, mas igual à do equilíbrio imediatamente anterior.

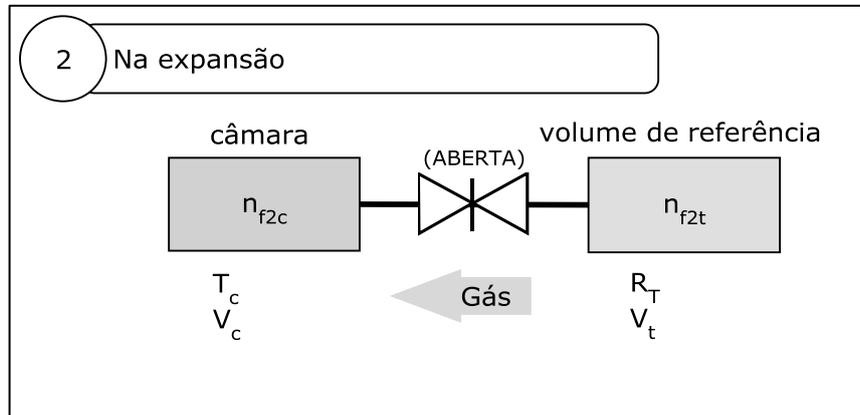



Figura 4-3 - Segunda parte do algoritmo de cálculo de quantidades

No segundo passo é feita a expansão do gás do volume de referência para a câmara. A quantidade n_{f2c} sobe com a expansão e desce em seguida, consequência da absorção de gás pela amostra. Quando a curva de pressão de gás ao longo do tempo – na forma de uma exponencial negativa – adquire uma derivada praticamente nula fecha-se a válvula.

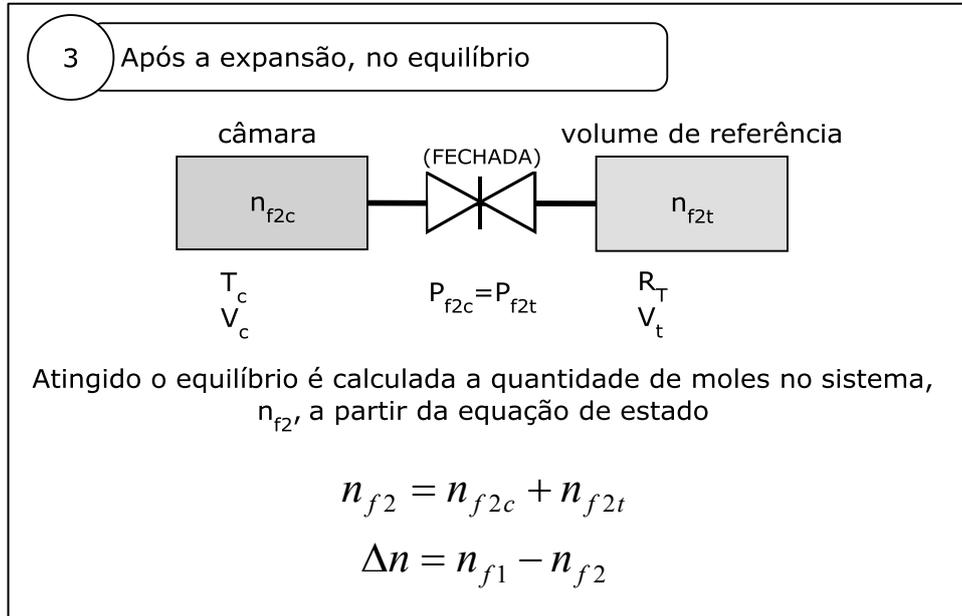



Figura 4-4 - Terceira parte do algoritmo de cálculo de quantidades

Atingido o equilíbrio das pressões fecha-se a válvula e mede-se a pressão[3]. Através da equação de estado é calculada a variação da quantidade de gás na câmara Δn, que

---

[3] O fecho da válvula faz subir a pressão nos dois volumes, devido ao espaço ocupado pelo mecanismo de obturação do tubo.

corresponde ao gás absorvido pela amostra. Conhecida a massa e a massa molar da amostra é possível obter a concentração de hidrogénio absorvido nesta absorção, à qual corresponde a pressão de equilíbrio final. Os passos seguintes são efectuados da mesma maneira mas com a câmara a uma pressão inicial não nula e pressões crescentes no volume de referência, obtendo-se pontos sucessivos de pressão-concentração a uma temperatura idealmente constante.

Em descargas isotérmicas a pressão no volume de referência é sempre colocada a zero antes de cada medida, ou seja após cada equilíbrio de pressões. A amostra liberta gás assim que a válvula é aberta e é feita expansão para o volume de referência no passo 2. A descida imediata da pressão na câmara vai provocar a libertação de hidrogénio pela amostra. Eventualmente a libertação de gás pela amostra cessa, anotando-se a pressão de equilíbrio e calculando-se a quantidade perdida pela amostra para o conjunto dos dois volume. A concentração de gás na amostra desce à medida que o número de expansões se acumula, eventualmente aproximando-se de zero.

Para determinar o volume visto pelo hidrogénio dentro de cada câmara de contenção de amostras, e dadas as variações de geometria entre estas, é utilizado Hélio em expansões controladas de gás do volume de referência para dentro da câmara, com manutenção do gás no seu interior entre medidas. O procedimento é em tudo semelhante ao descrito acima mas executado recorrendo a Hélio, um gás inerte que não é absorvido por nenhuma das amostras em estudo, nem pelos materiais do sistema Sievert.

4.2 LaNi$_5$

A primeira amostra utilizada foi o $LaNi_5$. Este composto faz parte do grupo formado pela combinação de 5 átomos de um metal de transição e um de terras raras (AB_5), cristalizando num sistema hexagonal com estrutura $CaCu_5$ (símbolo de Pearson $hP6$), grupo espacial $P6/mmm$ segundo [2]. As suas constantes de rede são, segundo a mesma fonte, $a = 5{,}016$ Å e $c = 3{,}983$ Å com $\gamma = 120°$. Este é um composto bastante mais dispendioso do que $FeTi$. No entanto, foi utilizado em primeiro lugar por ser um sistema estudado exaustivamente, funcionando como padrão de modo a confirmar o funcionamento do sistema e a validade das medições efectuadas, tal como em [3].

Concretamente, a amostra utilizada estava “parada” há vários anos, sendo proveniente de um *batch* utilizado em [3], pelo que se esperava que a sua activação e utilização em testes de carga e descarga fosse algo demorada. Isto porque ao longo do tempo, e mesmo num ambiente fechado, o material tende a acumular uma camada de óxidos e a absorver humidade atmosférica assim que é retirado do armazenamento.

4.2.1 Testes de activação

O teste de activação de uma amostra é, no fundo, a primeira tentativa de obter absorção de hidrogénio pela amostra após um período variável de “inactividade”, no qual a amostra esteve inerte. No caso do $LaNi_5$, a amostra tinha estado guardada durante cerca de cinco anos, pelo que a primeira activação foi feita em duas fases. A primeira passou por sujeitar a amostra a uma pressão constante de cerca de 28 bar de H_2 a uma temperatura constante de 70 graus centígrados, durante 1 hora. A temperatura e a pressão mais elevadas do que as ambientes vão fornecer mais energia à amostra, permitindo atingir a activação.

A segunda fase passou pela "limpeza" da amostra através do seu arrefecimento natural em vazio dinâmico, de modo a aspirar do sistema Sievert as impurezas que tinham sido libertadas da amostra através do seu aquecimento e exposição a pressão de hidrogénio.

Com a activação bem-sucedida, foi então possível começar a gravar curvas de activação no sistema de aquisição de dados do Sievert #2. A primeira absorção é irrelevante deste ponto de vista dado que a amostra ainda tem a sua superfície contaminada, ou envenenada.

A manipulação das amostras para a sua colocação e remoção na câmara vai implicar a sua exposição ao ar durante vários minutos. Do ponto de vista experimental, e tendo em conta os objectivos desta tese, cheguei à conclusão de que seria relevante ter dados de activação para a mesma amostra, com as mesmas condições de pressão iniciais, mas para tempos de exposição ao ar diferentes, tempos este que vão reflectir as ditas condições de manipulação. A exposição só se considera terminada quando se inicia a evacuação da câmara ou quando a amostra é colocada num exsicador externo para um armazenamento limpo. Assim, e ainda para a amostra de $LaNi_5$, foram efectuados testes de activação com tempos de exposição nulo e de 1, 2, 5, 10 e 30 minutos. Entre cada um destes testes a amostra é "limpa" em vazio sem aquecimento até não acusar vestígios do hidrogénio absorvido no ensaio anterior.

4.2.1.1 Resultados e Discussão

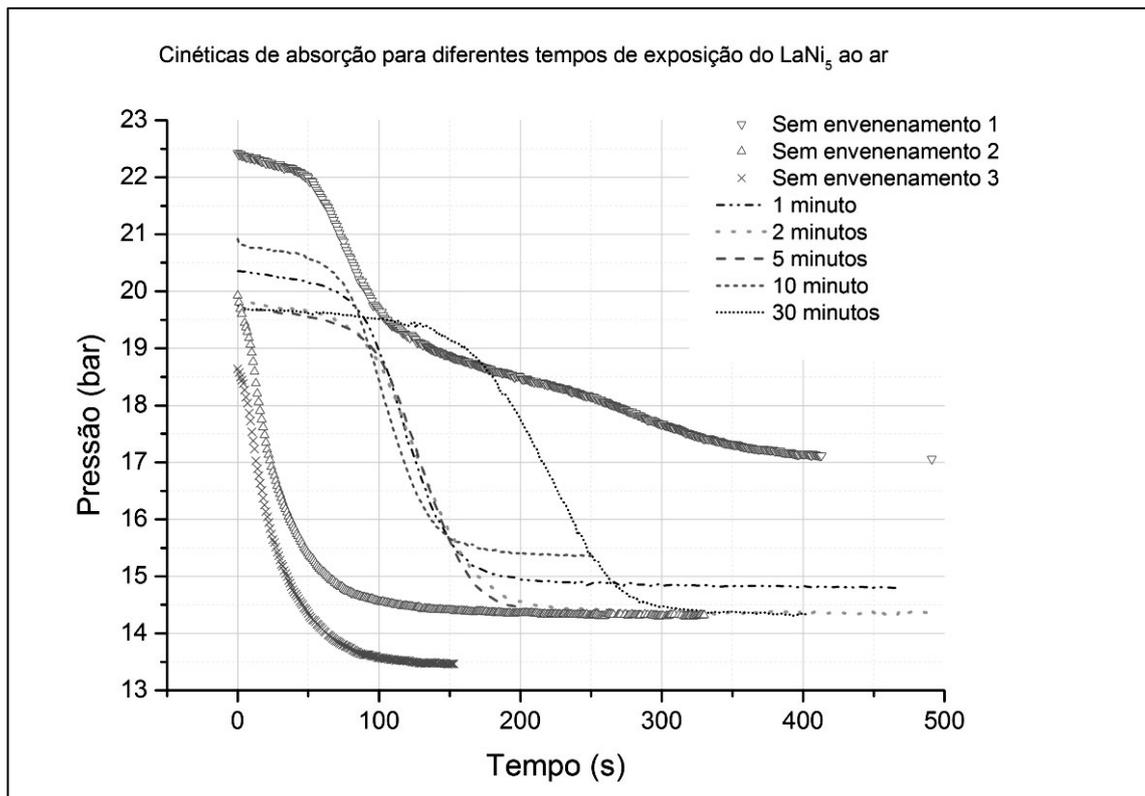



Figura 4-5 - Tempos de activação para diferentes envenenamentos da amostra de LaNi5

Os testes de activação com envenenamento foram efectuados com uma amostra previamente utilizada em [3] e que como mencionado tinha estado vários anos armazenada, tendo antes disso sido sujeita a 5 ciclos de carga e descarga. O gráfico acima mostra a variação de pressão no sistema composto por Sievert #2 e câmara da amostra, em função do tempo,

após a amostra ser exposta a pressão de H_2 de cerca de 20 bar a partir do vazio se não tiver havido envenenamento, ou a partir da pressão atmosférica no caso oposto.

Como é possível constatar, a primeira activação sem exposição ao ar apresenta duas etapas de absorção de gás pela amostra, compreensível dado que a amostra ainda conteria impurezas após a activação por calor e pressão e a limpeza em vazio. As duas activações seguintes mostram tempos de activação quase nulos, normais para este material. Com tempos de envenenamento crescentes o tempo necessário para obter a activação cresce. Os pontos dos 5 e dos 10 minutos registam tempos de espera semelhantes aos do ponto imediatamente anterior, sendo o dos 10 minutos claramente inferior eventualmente devido à maior pressão inicial.

A amostra não regista uma degradação visível da capacidade de absorção de gás entre ensaios, a qual seria responsável por ΔP cada vez menores à medida que os tempos de envenenamento fossem aumentando.

Set	$\Delta t_{envenenamento}$ (s)	$\Delta t_{90\%}$ (s)	$\Delta t_{10\%}$ (s)	$\Delta t_{90a10\%}$ (s)
1	0	54,4	360,14	305,74
2	0	6,15	69,65	63,5
3	0	6,22	61,81	55,59
4	60	80,7	159,24	78,54
5	120	85,3	175,32	90,02
6	300	86,12	167,68	81,56
7	600	66,11	139,62	73,51
8	1800	145,46	263,75	118,29

Tabela 4-1 - Tempos de envenenamento, de activação e de queda da pressão para cada ensaio

Na Tabela 4-1 podemos constatar como, ultrapassada a primeira activação, o tempo até a pressão atingir 10% da sua variação total ($\Delta t_{90\%}$ (s)) e o tempo entre este momento e o momento em que a pressão varia 90% do total ($\Delta t_{90a10\%}$ (s)) aumentam a par e passo com o aumento dos tempos de envenenamento. No entanto a activação é sempre bem-sucedida, pelo que o ensaio pode ser válido no caso de ser utilizado $LaNi_5$ nas medições no difractómetro depois de expor a amostra ao ar.

4.2.2 Testes de carga e descarga isotérmicos

O teste de carga e descarga isotérmicas testa a capacidade da amostra de absorção de hidrogénio, tal como descrito na secção 4.1.1. A partir da calibração feita aos volumes utilizados, que no caso são os do sistema Sievert#2 e da câmara em que foi colocada a amostra, são determinadas as quantidades de hidrogénio absorvidas ou expelidas em cada passo do teste e é calculada a quantidade molar de hidrogénio absorvido e o seu rácio com a quantidade molar de composto presente.

O primeiro teste isotérmico efectuado com o $LaNi_5$ utilizou a mesma amostra com que se avaliaram as activações precedidas de exposição ao ar. Posteriormente foi conduzido um segundo teste de carga e descarga com uma nova amostra, de pó proveniente de grãos de dimensões muito superiores e despedaçados pouco antes do ensaio, que produziu resultados bastante diferentes.

4.2.2.1 Resultados e Discussão

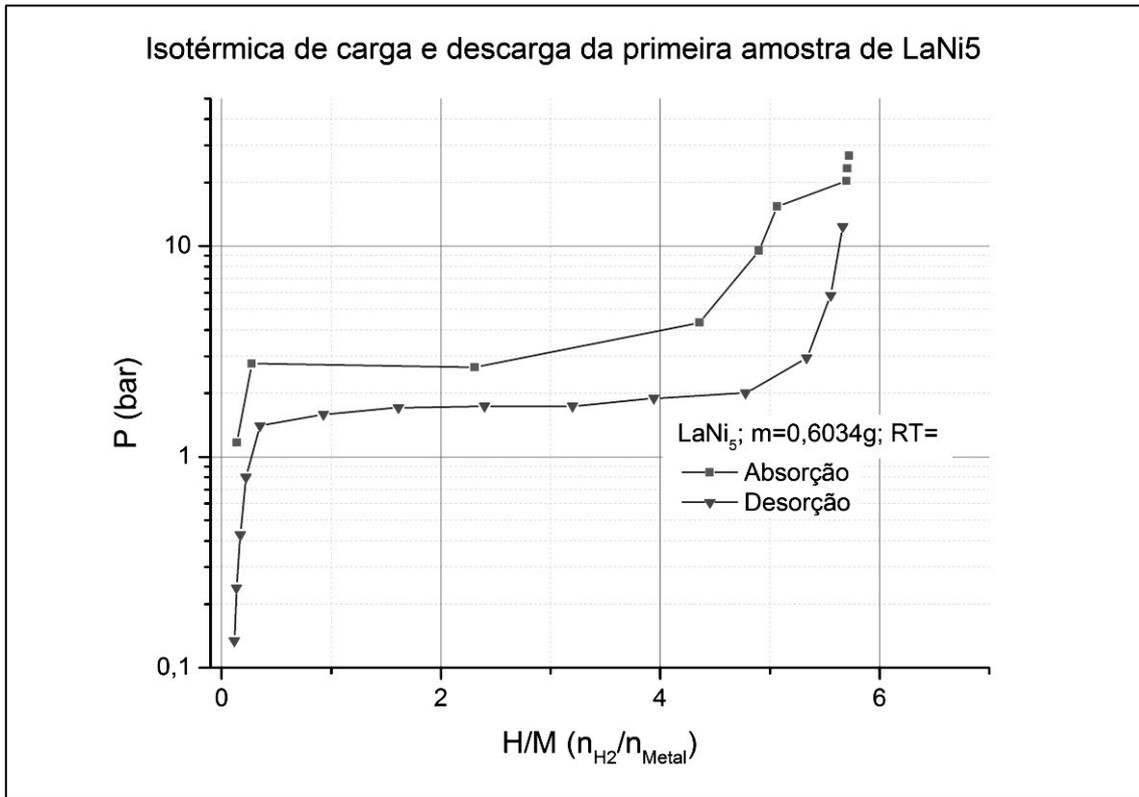



Figura 4-6 - Curvas isotérmicas de absorção e desorção de H2 pela primeira amostra de LaNi5

O gráfico da Figura 4-6 mostra uma curva isotérmica irregular e que não atinge o máximo de absorção calculado em [3], de cerca de 6,2 mol/mol. Isto deve-se provavelmente a um envenenamento profundo da amostra, no qual as moléculas de gases atmosféricos bloquearam os pontos de ligação da estrutura cristalina com o hidrogénio. Isto diminui irreversivelmente a sua superfície de contacto com o gás, o que impede a sua absorção em condições óptimas.

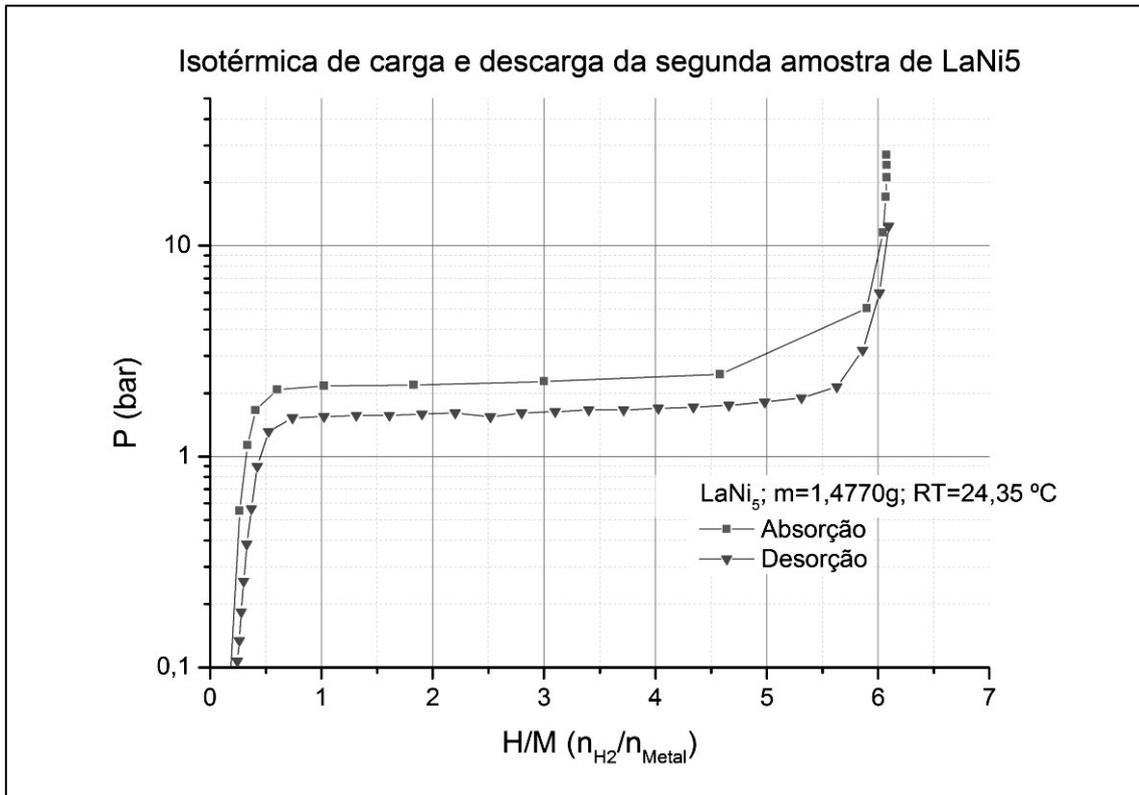



Figura 4-7 - Curvas isotérmicas de absorção e desorção de H2 pela segunda amostra de LaNi5

A nova amostra tem um comportamento totalmente diferente do da primeira. Ao passo que o primeiro gráfico nos mostra uma saturação da concentração que se inicia pouco acima dos 4 mol/mol, com a nova amostra essa saturação é bastante mais rápida, ocorrendo mais tarde e já bem acima das 5 mol/mol. A subida rápida visível deve-se à dificuldade em adquirir pontos no cotovelo da curva que possam suavizar o seu perfil, uma condição que não influi no resultado final.

O rácio molar máximo situa-se nos 6,095, bastante próximo do reportado em [3], e provavelmente influenciado de forma negativa pelos erros registados aquando da medição do volume de vazio da câmara. Esta medição é feita para cada amostra utilizada nestas curvas isotérmicas e mede o volume visto pelo gás Hélio na câmara não calibrada, para diferentes pressões. O resultado deve ser constante para diferentes pressões, mas no caso da nova amostra de $LaNi_5$ verificou-se que o volume de vazio registava um aumento linear com a pressão. Testes subsequentes revelaram que o sistema Sievert não é responsável pela adsorção de Hélio que poderia ter levado àqueles resultados, pelo que se pode questionar se a amostra de $LaNi_5$ poderá exibir tal comportamento.

4.3 $FeTi_{1.1}Al_{0.043}$

A liga de Ferro-Titânio é um dos materiais mais promissores para o armazenamento cíclico de hidrogénio, sobretudo devido ao seu baixo custo quando comparado com outros compostos intermetálicos. Na sua forma mais estável a sua célula unitária é formada por um átomo de Ferro e um de Titânio, numa estrutura $CsCl$ cúbica de corpo centrado, grupo espacial $Pm3m$. O parâmetro de rede é segundo [2], $a = 2{,}9789(3)$ Å, sendo o volume da célula unitária de $26{,}4343$ Å^3.

Em condições de alta pressão de hidrogénio, o $FeTi$ forma um hidreto bimetálico com uma percentagem gravimétrica de hidrogénio máxima de cerca de 1,8% [4, 5].

A maioria do hidrogénio liga-se ao $FeTi$ por absorção, formando uma ou mais fases de hidretos de acordo com o rácio de concentração gás/metal atingido. Esta vertente do estudo de hidretos é coberta em mais detalhe por Valdemar Domingos [3].

Tal como no $LaNi_5$, o FeTi pauta-se pela reversibilidade da reacção de absorção, o que combinado com a acessibilidade dos seus ingredientes explica a atenção que tem merecido da parte da comunidade científica. No caso dos ensaios realizados foi, no entanto, utilizada uma variante superestequiométrica daquela liga, o $FeTi_{1.1}$. O rácio superior de Titânio é utilizado de modo a melhorar as características de absorção de hidrogénio, facilitando a activação inicial do composto [6].

No âmbito deste projecto, o teste com êxito de pelo menos uma amostra de $FeTi$ é necessário para que a referida amostra possa depois ser utilizada nos testes de difracção de raios-X.

4.3.1 Testes de activação

Tal como é demonstrado na literatura existente, a activação de uma amostra virgem de FeTi é bastante difícil, sendo necessários aquecimentos superiores a 400°C e ciclagens sucessivas de hidrogénio para que a absorção do gás pela amostra seja máxima. Daí que a primeira amostra utilizada tenha sido uma das amostras preparadas por Valdemar Domingos no âmbito da sua tese [3], uma amostra de $FeTi_{1.1}$ denominada *1a.* Esta amostra, parada desde 2008, foi submetida a uma limpeza prolongada em vazio dinâmico após um aquecimento a 200°C, o primeiro procedimento para retirar as impurezas e os óxidos acumulados, e depois sujeita a uma pressão de cerca de 71,5 bar de H_2. Falhada esta tentativa, seguiu-se a exposição da amostra a gás a uma temperatura de 200°C durante uma hora, e com exposição da amostra ao gás durante um fim-de-semana após o arrefecimento. Como esta activação também falhou foi depois feita uma tentativa, com 70,1 bar de gás antes de um aquecimento a 200°C. Por fim, a esta seguiu-se uma activação com aquecimento a 250°C, temperatura limite de operação equipamento, que também não resultou. A amostra foi considerada demasiado contaminada para poder ser activada satisfatoriamente, o que não é surpreendente dado o longo período de tempo em armazenamento.

Após o fracasso da primeira amostra de $FeTi$ foram testadas três outras amostras, variantes estequiométricas da liga bimetálica. A primeira foi a denominada Amostra #3, $1{,}1143\ g$ de pó de $FeTi$ obtido após pulverização de grãos desta liga. A segunda estava armazenada com a denominação de Amostra#2. A Amostra#3 foi rejeitada por não dar quaisquer sinais de activação após aquecimentos a 250 e 450°C.

Apesar do relativo sucesso da activação da Amostra#2, registaram-se inúmeras fugas ao longo das várias tentativas, de activação. Estas fugas poderão dever-se à montagem utilizada para aquecer a câmara: a fita resistiva rodeia uniformemente o tubo de cerâmica, mas em princípio a maior parte do calor é transmitido à câmara por irradiação do tubo. Isto provavelmente resultou em diferentes temperaturas ao longo da câmara num mesmo momento, o que ao arrefecer promoveu a criação de fugas devido à deformação térmica

irregular do anel de cobre utilizado para vedar a flange. Isto obrigou a inúmeros apertos enquanto a câmara esteve montada no Sievert, o que desgasta a câmara bastante mais do que um aperto feito no torno. Para além disto, a activação revelou-se sempre demorada, o que pode indiciar contaminação da amostra devido às fugas. Combinados, estes factores levaram-nos a mudar para uma nova amostra, colocada numa nova câmara, operada no Sievert#2 de modo a que fosse possível efectuar um aquecimento uniforme da mesma na estufa como nas primeiras amostras.

Esta nova amostra, designada Amostra#7, é significativamente diferente das anteriores, já que inclui alumínio numa percentagem de massa de cerca de 2%. A massa de $0{,}7656\ g$ de $FeTi_{1.1}Al_{0.043}$ era proveniente de grãos e estava também armazenada há vários anos. Após pulverização foi sujeita a um teste de estanquicidade da câmara com He. A activação foi conseguida graças a um aquecimento a 230ºC em vazio com colocação de gás na câmara ainda quente, um método eficaz para activar amostras contaminadas. Após a confirmação da activação da amostra esta foi sujeita a testes de envenenamento, semelhantes aos executados na amostra de $LaNi_5$ mas com um limite de tempo menor, devido à maior dificuldade em activar repetidamente os hidretos de FeTi e as suas variantes.

4.3.1.1 Resultados e Discussão

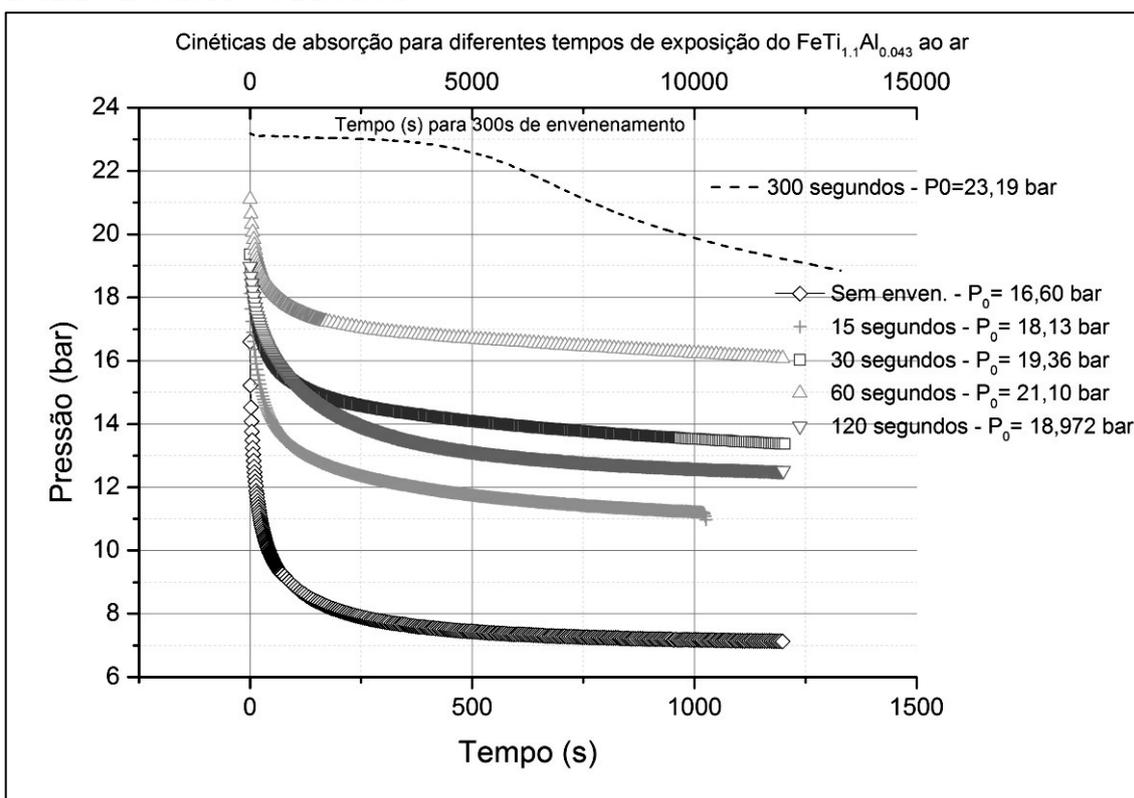



Figura 4-8 - Tempos de activação para diferentes envenenamentos da amostra de FeTi1.1Al0.043

Como é possível constatar pelo gráfico, a duração de cada exposição da amostra ao ar está directamente relacionada com a pressão relativa final dentro da câmara, e por conseguinte com a quantidade de gás absorvido. Embora o envenenamento de 120 segundos se pareça desviar desta norma, a maior quantidade de gás absorvido neste caso fica provavelmente a dever-se à actividade a que a amostra foi exposta entre esta e as outras medições de envenenamento. De facto foi necessário efectuar activações sem envenenamento, seguidas de

limpeza da câmara, após cada medição. Isto porque cada envenenamento vai, mesmo após a limpeza em vazio da amostra, diminuir a sua capacidade de absorver gás, o que se traduz numa menor variação de pressão na câmara na absorção seguinte. A única maneira de obter uma nova curva de activação completa é reactivando previamente a amostra com aquecimento. Como o ponto dos 120 segundos foi efectuado após a realização de uma curva de carga e descarga isotérmica para a qual a amostra foi limpa e activada a altas pressões e temperaturas., o melhor desempenho aparente deve-se ao número de ciclos de carga e descarga a que a amostra já tinha sido sujeita até aí.

Do mencionado pode concluir-se que embora seja possível reactivar repetidamente a amostra de $FeTi_{1.1}Al_{0.043}$ após um envenenamento, tal processo não é rápido nem prático, e para operar à capacidade total é necessário aquecimento do hidreto. Estas condições poderão ficar além das capacidades da câmara de difracção e do transdutor de pressão no que respeita à sua tolerância a temperaturas mais elevadas, pelo que será preferível desenvolver um método de transferência de uma amostra activada que não envolva o seu contacto com o ar atmosférico.

4.3.2 Testes de carga e descarga isotérmicos

Tal como para o LaNi5, é necessário determinar a capacidade de armazenamento de gás da amostra de $FeTi_{1.1}Al_{0.043}$ através da execução de um ciclo de carga e descarga a temperatura constante. O procedimento é o mesmo, embora os valores finais sejam bastante diferentes, e foi executado após limpeza com aquecimento da amostra, o que permitiu uma activação plena mostrada pela variação de pressão normal para o composto.

4.3.2.1 Resultados

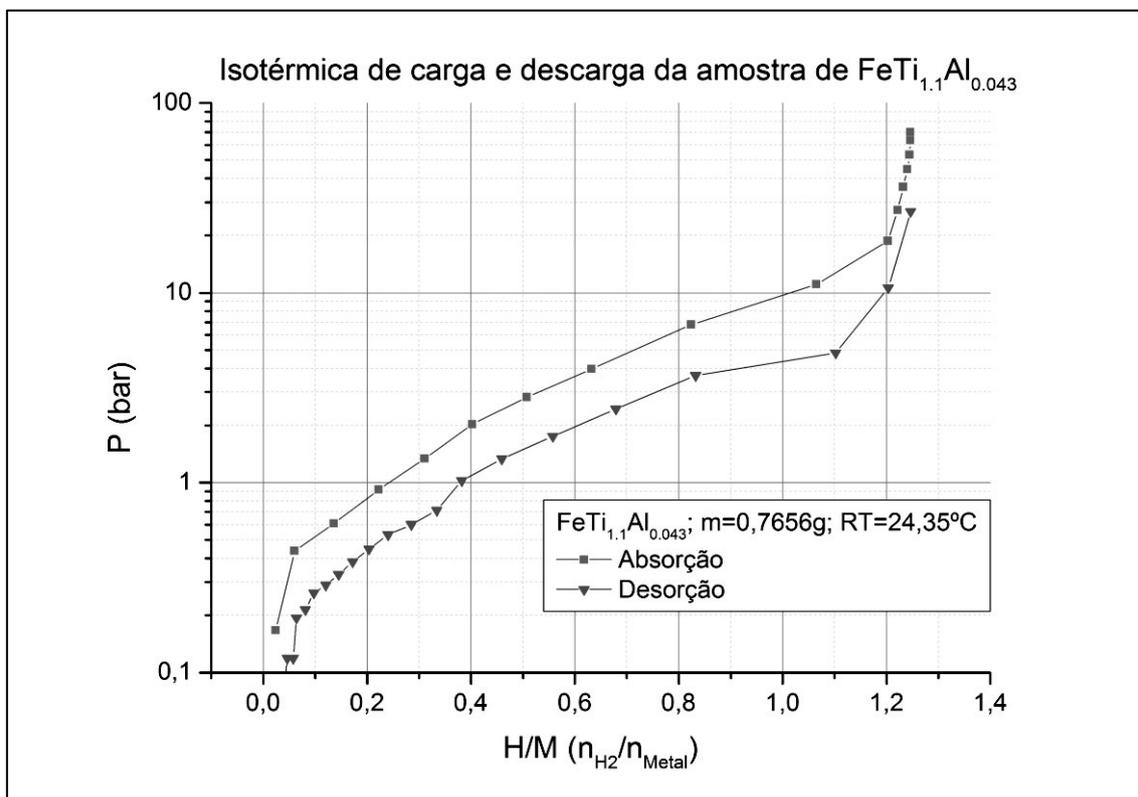



Figura 4-9 - Curvas isotérmicas de absorção e desorção de H2 pela primeira amostra de $FeTi_{1.1}Al_{0.043}$

O gráfico mostra uma absorção máxima de cerca de 1,24 mol/mol, bem como um patamar com um declive acentuado entre pressões abaixo de 1 bar e cerca de 10. Os resultados são consistentes com os calculado para dois hidretos de $FeTi_{1.1}$ com percentagens de massa de Al ligeiramente diferentes em [3], e mostram que quanto maior a percentagem de Al, menor o rácio de absorção H/M. O aumento da percentagem de Al também parece causar um aumento da inclinação do patamar de carga antes de o máximo ser atingido. Isto dificulta o processo de carga de uma amostra, já que obriga a colocar uma pressão próxima do máximo para levar a amostra a um estado de absorção muito próximo do máximo possível – um efeito vantajoso em termos laboratoriais, pois permite controlar precisamente a concentração de gás na amostra, mas prejudicial se o objectivo é armazenar hidrogénio comercialmente A curvatura do patamar sugere ainda uma descontinuidade por volta de X=0,35, que pode dever-se a uma cinética interna de desorção que fica subitamente mais lenta à medida que a pressão de equilíbrio e a concentração de gás na amostra baixam.

4.4 Conclusões

Se cada amostra for analisada à luz dos testes enumerados na Figura 4-10, em que neste capítulo se trataram de todos os testes até à colocação da amostra na câmara, é possível afirmar que o $LaNi_5$ foi o único composto que os ultrapassou a todos. A amostra de FeTi1.1 não foi activada e o $FeTi_{1.1}$(Al 2%), apesar das suas boas características de absorção de gás, não é um composto adequado para a prossecução dos objectivos finais do presente trabalho utilizando a câmara de difracção de raios-X. A necessidade de o reactivar após cada exposição ao ar exige condições (pressão e temperatura) fora do que a câmara de difracção e dos seus componentes podem suportar, pelo que os difractogramas obtidos sob pressão serão efectuados com uma amostra de $LaNi_5$. Esta substância mostrou-se muito mais fácil de reactivar após exposições ao ar, que serão inevitáveis e relativamente longas nas primeiras vezes que se montar o *setup* da câmara, com amostras, para um difractograma.

Dado que o propósito da câmara é o estudo de qualquer hidreto que possa ser formado à temperatura ambiente, e havendo sempre necessidade de mover a amostra, será de futuro necessário encontrar um modo de evitar o envenenamento rápido sofrido por compostos como o $FeTi_{1.1}$.

Uma solução possível será a preparação e selagem (na câmara) de amostras num ambiente inerte, por exemplo numa caixa ou saco de luvas, no qual o pó não seja exposto ao ar. Isto permitiria fechar a câmara mantendo no seu interior a atmosfera inerte, até ao seu esvaziamento pela bomba de vácuo do sistema que será preparado para efectuar os difractogramas.

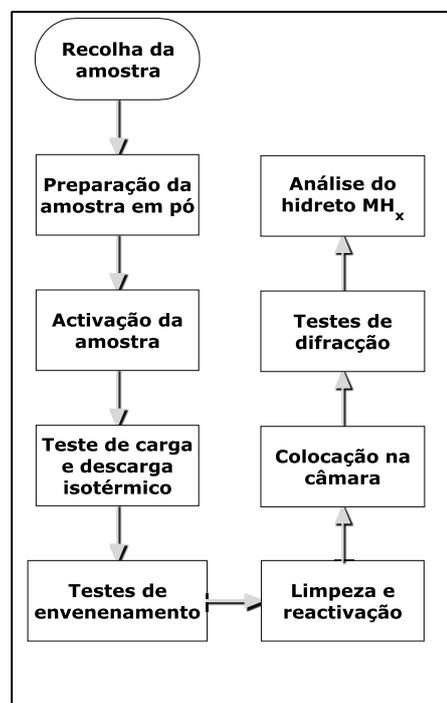



Figura 4-10 - Sequência de avaliação de cada amostra

4.5 Bibliografia

[1] A. Züttel, M. Hirscher, B. Panella, K. Yvon, S.-i. Orimo, B. Bogdanovic, M. Felderhoff, F. Schüth, A. Borgschulte, S. Goetze, S. Suda e K, “Hydrogen Storage,” em *Hydrogen as a Future Energy Carrier*, Weinheim, Wiley-VCG, 2008.

[2] P. Villars, Pearson's Handbook Desk Edition - Crystallographic Data for Intermetallic Phases Vol. 2, Materials Park, OH, USA: ASM International, 1997.

[3] V. Domingos, “Caracterização de ligas metálicas para armazenagem de hidrogénio: FeTi1.1 e FeTi1.1Al0.135,” Tese de Mestrado, Departamento de Física da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2008.

[4] R. Wiswall, “Hydrogen Storage in Metals,” em *Volkl, J; Alefeld, G;*, Berlim, Alemanha, Springer-Verlag, 1978.

[5] M. e. a. Dresselhaus, “Basic Research Needs for the Hydrogen Economy,” Relatório, Department of Energy - Argonne National Laboratory, 2003.

[6] X. Wang, R. Chen, C. Chen e Q. Wang, “Hydrogen storage properties of TixFe + y wt.% La and its use in metal hydride hydrogen compressor,” *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 425, pp. 291-295, 30 Novembro 2006.

5 Testes de funcionamento da câmara

Neste capítulo descrevem-se sucintamente os testes efectuados sobre a câmara antes das operações de aquisição de dados no difractómetro.

5.1 Desempenho mecânico da câmara

Após a recepção da câmara, maquinada pela oficina do LIP, foi ainda necessário efectuar algumas montagens de modo a poder assegurar a sua funcionalidade.

5.1.1 Adaptações à zona da janela e construção da janela em Kapton

De modo a garantir que as janelas que venham a ser instaladas não sejam cortadas pelas bordas da placa curva foi necessário lixar estas bordas (ver Figura 5-1) com lixas muito finas (calibres 150 e 100, esta última de pó de diamante). O resultado foi verificado com o auxílio de um microscópio digital com ligação USB, de modo a que o tratamento superficial ficasse o mais uniforme possível ao longo da borda. Um resultado diferente poderia introduzir variações nas tensões de corte a que a janela é sujeita ao longo da borda, criando pontos fracos que acelerariam a sua degradação.

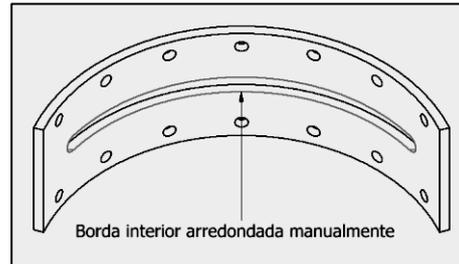



Figura 5-1 - Realce das arestas da tampa da janela sujeitas a desbaste manual

Terminado o tratamento de superfície as quatro peças principais da câmara (corpo principal, tampa da janela, tampa superior e suporte interno de amostras – ver Cap. 3) foram submetidos a um ciclo de limpeza que consistiu numa limpeza ultra-sónica em água destilada, seguida de limpeza ultra-sónica com uma solução de 9% V/V de vinagre de 5% de acidez, com enxaguamento posterior com água destilada.

O procedimento descrito foi precedido de um ciclo de limpeza ultra-sónica com acetona pura, mas o enxaguamento com água corrente produziu alguma oxidação superficial do corpo da câmara e da janela. Esta oxidação não deverá, no entanto, comprometer a estanquicidade ou a permeabilidade da câmara, dado que o óxido de alumínio (Al_2O_3) é mecanicamente tão ou mais resistente do que o alumínio do qual se forma [1].

Terminada a limpeza da câmara esta foi montada com a mesma janela utilizada no *mock-up* de cartão que tinha sido empregue anteriormente para medir as distâncias da janela ao difractómetro dentro deste; esta janela foi depois utilizada num teste preliminar da câmara no difractómetro, em que foram registados os espectros do aço austenítico do suporte de amostras e de uma amostra de $LaNi_5$ fixa com vaselina líquida à lâmina, tal como pretendido para as medições definitivas. Os resultados destes difractogramas e a sua análise são detalhados na secção 6.1.

Após a conclusão dos testes prévios era necessário elaborar uma janela definitiva para a tampa de janela da câmara, com a qual fosse possível executar testes de pressão, estanquicidade e absorção – esta última só pode ser realizada com a primeira janela se esta resistir aos testes anteriores.

A primeira janela final foi elaborada com três camadas da folha do plástico que foi fornecido como Kapton, e que mostrou também consistir numa camada protectora de outro plástico, transparente e indeterminado, que no entanto não impediu a obtenção de resultados nos difractogramas. Isto, e a relativa escassez das folhas compostas em bom estado e dimensões adequadas, ditaram a manutenção desta camada na colagem da janela final.

As camadas foram lixadas na sua periferia, até à zona que ficará exposta aos raios-X, com lixas 150 e 100, de modo a possibilitar melhor aderência da cola utilizada. Esta é um composto de epóxi comercialmente denominado Torr-Seal e utilizado em aplicações de vácuo devido à baixa libertação de gás após a cura. A sua única desvantagem é a relativa dificuldade em aderir a plásticos, o que obrigou a lixar a superfície destes de modo a aumentar a superfície microscópica de contacto com a cola.

Após a cura das camadas da janela, um processo que demora pelo menos dois dias à temperatura ambiente – o método utilizado de modo a não expor os plásticos a temperaturas elevadas – a tampa da janela foi lixada de novo de modo a eliminar as superfícies de cola seca irregulares. A cola epóxi seca forma uma superfície extremamente dura, semelhante a cerâmica, que tem de ser nivelada de modo a poder encaixar a tampa no corpo da câmara.

Figura 5-2 - Secção do corpo da câmara com janela não coaxial, mostrando as zonas limadas para permitir o aparafusamento da peça

Este tratamento não foi suficiente para que a tampa encaixasse no corpo da câmara, o que pode ficar a dever-se à espessura da camada da janela ser superior a meio milímetro (esta é a diferença entre os raios da câmara e do arco interno da janela). Para contornar este problema foi preciso alargar os furos dos parafusos da tampa de modo a que os parafusos pudessem passar e enroscar no corpo da câmara sem deformarem as roscas ao serem aparafusados a um ângulo diferente de 90º.

5.1.2 Adaptação da câmara ao difractómetro

Apesar de ter sido desenhada tendo em conta o difractómetro Seifert XRD 3000 PTS, após a construção da câmara constatou-se que o alinhamento do plano da amostra – no interior do corpo da câmara – não seria possível utilizando o comparador submilimétrico e a plataforma disponíveis no laboratório. Isto porque o seu curso seria insuficiente para atingir aquele plano ou, sequer, o plano da superfície externa (curva) da câmara de modo a poder alinhá-la com a fonte de raios-X utilizando os parafusos micrométricos do suporte do difractómetro. Para além disso, o alinhamento dos furos de fixação da câmara com a placa de fixação ao difractómetro deixava-a numa posição demasiado baixa para que a radiação atingisse o rasgo da janela.

A solução para o primeiro problema foi maquinar uma peça, em PVC, de modo a obter um *offset* preciso para a plataforma de fixação do comparador, *offset* esse que pode depois ser descontado com segurança nos cálculos do alinhamento. Esta peça assenta sob a montagem do comparador – é a “Placa de alinhamento vertical e longitudinal” da Figura 5-3, que mostra a

montagem final com todas as peças alinhadas, e na qual o comparador é composto pela haste, mostrador e pelo suporte maciço branco. A ponta do comparador encosta ao vértice da superfície curva da câmara (a que suporta os buracos dos parafusos passantes da tampa superior), e a maquinação precisa da câmara permite utilizar a distância entre o vértice e o plano da amostra para obter um alinhamento preciso.

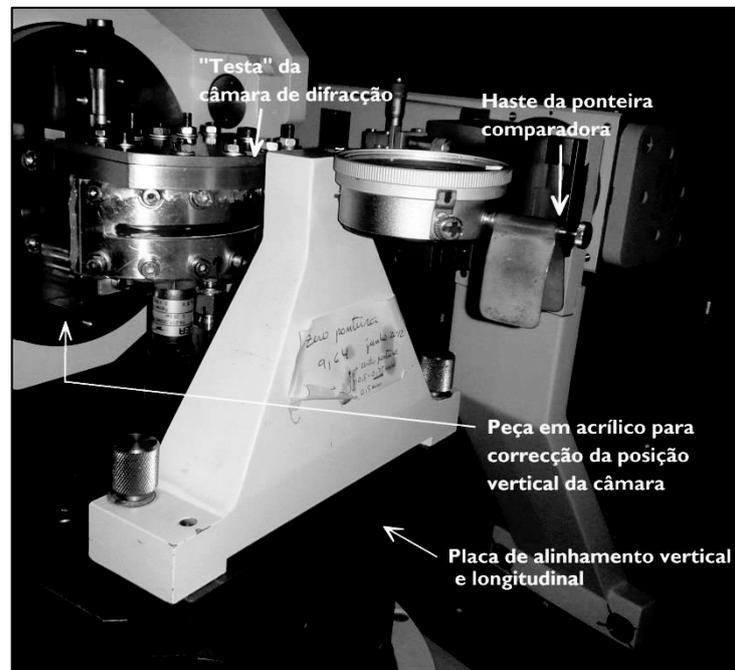



Figura 5-3 - Fotografia do *setup* após a instalação da peça para corrigir o alinhamento da ponteira, cuja haste tem de estar ao nível da "testa", ou vértice do arco frontal, do corpo da câmara

O segundo problema foi solucionado maquinando uma peça em acrílico que vai descer a posição fixa da câmara em relação à placa de fixação do difractómetro, permitindo usar o curso vertical desta para alinhar o rasgo da câmara com a fonte de radiação. Na Figura 5-3 é difícil ver esta peça por ser transparente por se encontrar montada na sua posição final, atrás da câmara de difracção.

Após a inclusão destas duas peças na montagem no difractómetro foi possível obter um alinhamento relativamente exacto, embora ainda subsistissem dúvidas acerca da fiabilidade providenciada pelo alinhamento em profundidade obtido com o comparador, que só foram solucionadas durante os procedimentos de medidas reais.

5.1.3 Suporte das amostras de pó

O objectivo principal da câmara é a execução de difractogramas de pó com amostras parcial ou totalmente hidrogenadas. A utilização de pó numa activação implica que este esteja livre de impurezas e se possível não esteja embebido em nenhum agente de fixação como a vaselina utilizada na difracção de amostras “atmosféricas”. De facto, a utilização de vaselina no âmbito da preparação de uma amostra de $LaNi_5$ (cuja utilização ao ar é descrita mais adiante) causa uma degradação evidente e inaceitável na velocidade e capacidade de absorção de gás pela amostra, dado que coloca entre esta e o gás uma nova etapa de difusão do Hidrogénio. A alternativa foi desenvolver um suporte no qual o pó possa ser deixado suspenso e do qual não possa escapar se a câmara for correctamente operada.

A corporização desta solução é um saco de Kapton, o mesmo material utilizado na janela, mas aqui libertado das camadas de cola e do plástico protector transparente de modo a minimizar a absorção de radiação. Com uma pequena peça de alumínio é formada uma "bossa" numa folha de Kapton que é colada a uma lâmina com Torr-Seal, deixando um espaço para colocar pó que pode ser fechado com um pedaço de lã de quartzo.

A Figura 5-4 mostra a inclusão da lâmina com o saco de Kapton no suporte interno de amostras. A lâmina acabou por ser fixada com fita dupla face em vez das placas pensadas anteriormente, simplificando a configuração.

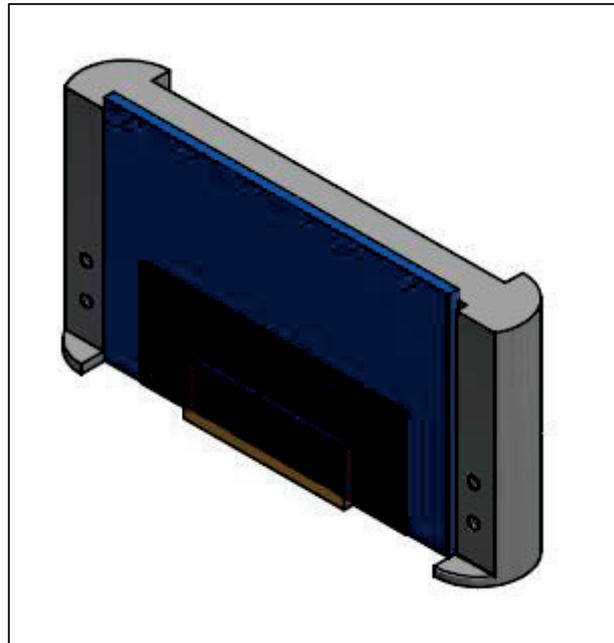



Figura 5-4 - Lâmina (azul) com saco de Kapton (castanho) para o pó das amostras.

5.2 Testes de pressão na câmara

Os testes de pressão são dos mais importantes a efectuar antes da colocação da câmara no difractómetro para medição do espectro. Estes testes vão servir tanto para calibrar o transdutor de pressão utilizado na câmara, necessário para através da pressão quantificar a concentração de gás na amostra, como para observar eventuais fugas de gás, que comprometem a realização dos ensaios e a segurança do laboratório. Em caso de existirem fugas a ligação do sinal do transdutor ao sistema de aquisição de dados implementado em LabVIEW é do maior interesse ao permitir monitorizar a variação da estanquicidade conforme são implementadas medidas para minorar as perdas de gás da câmara. A sequência geral dos testes descritos no resto do Capítulo segue o diagrama da Figura 5-5.

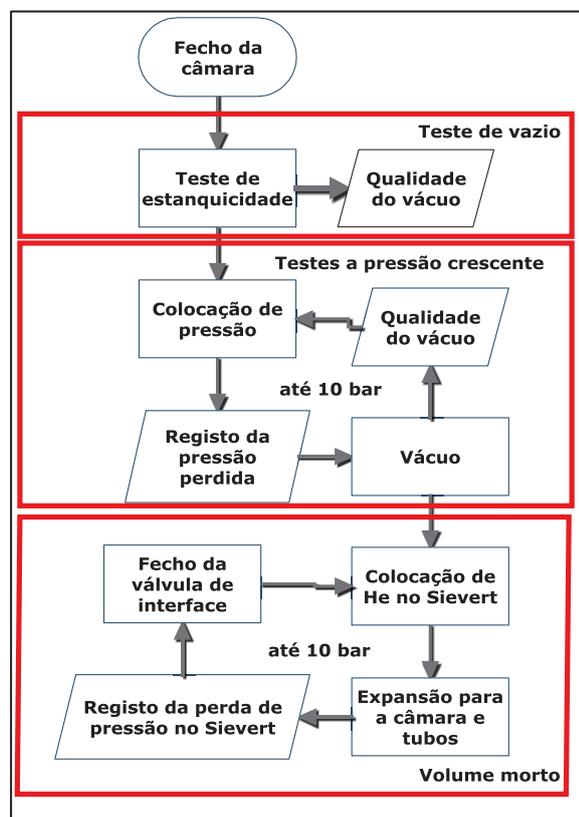



Figura 5-5 - Sequência dos testes com gás na câmara

5.2.1 Testes de vácuo

Após a preparação de todos os componentes de vedação da câmara, incluindo os O-rings, a câmara foi fechada e colocada em vazio. Ao fim de 10 minutos de teste a pressão registada pelo transdutor de baixas pressões (Leybold PM-410 Penning Vacuum Gauge) junto à bomba turbomolecular era de $3 \times 10^{-5}\ Torr$. O

valor é bastante bom tendo em conta a utilização de múltiplas juntas e apertos ao longo do acesso à câmara, e interessante tendo em conta que não melhorou visivelmente quando se fecha a válvula da câmara, o que indica que o vazio é inferiormente limitado pela tubulação e não pela câmara de difracção.

5.2.2 Testes de estanquicidade

Os testes de estanquicidade que se seguiram ao teste de vácuo têm por objectivo determinar a resistência da janela à pressão de gás no interior da câmara, e avaliar a perda de gás com o sistema fechado.

5.2.2.1 Calibração do transdutor

As primeiras medições de pressão foram feitas utilizando hélio nos tubos e na câmara como um volume comum a partir de um volume suplementar. O gás flui primeiro para o Sievert#2 e depois passa por uma válvula manual que restringe o seu fluxo para o tubo plástico que serve a câmara. O fluxo para o Sievert é cortado quando a sua pressão ultrapassa ligeiramente a pressão-alvo, esperando-se depois que aquela se equilibre entre o Sievert e a câmara. Este método tem a vantagem de possibilitar a calibração do transdutor de pressão da câmara utilizando os valores de pressão dados pelo transdutor de pressão do Sievert#2.

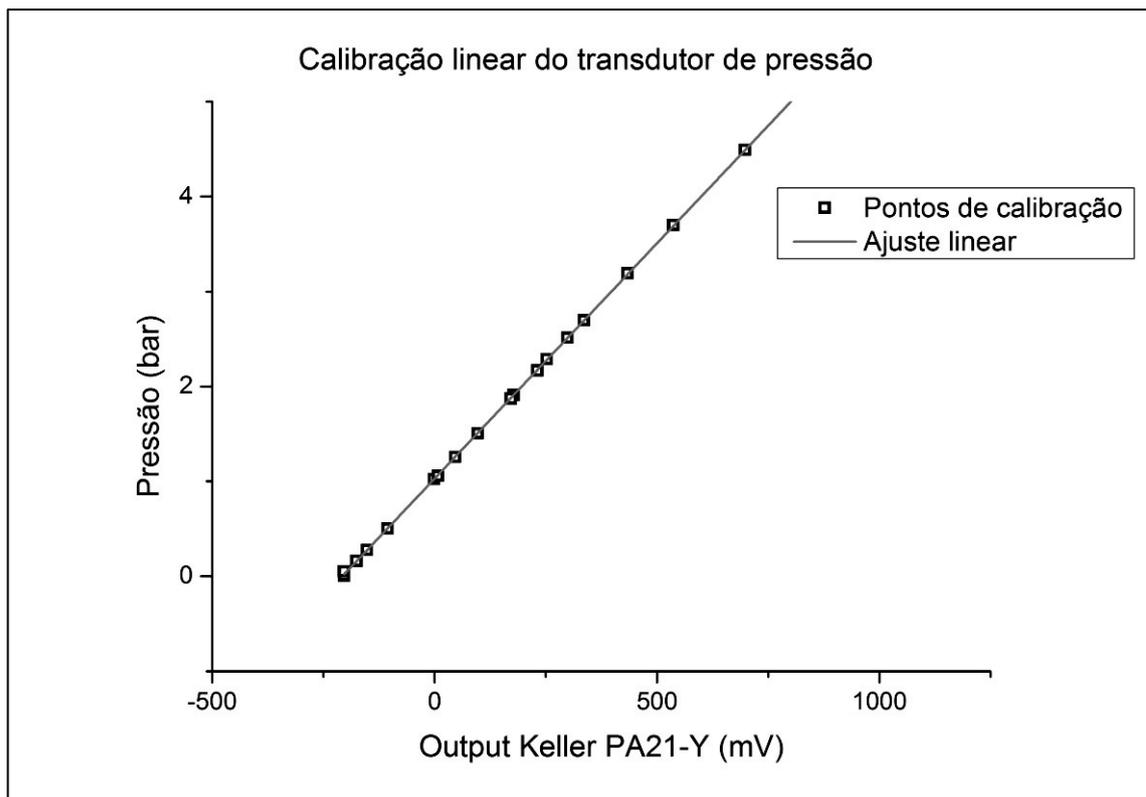



Figura 5-6 - Pontos e curva de calibração linear do transdutor de pressão

Dado que os valores obtidos parecem seguir uma tendência linear, os dados foram ajustados a um polinómio do primeiro grau, tendo sido obtidos os parâmetros de ajuste

$$P(U) = A \times U + B \;\; [bar]$$

$$A = 0{,}00496 \pm 8{,}521 \times 10^{-6}$$

$$B = 1,02947 \pm 3,010 \times 10^{-3}$$

Estes valores conferem um grau de segurança bastante elevado à operação e controlo de pressão na câmara utilizando apenas o transdutor. Há ainda a registar o funcionamento regular do transdutor em pressões inferiores à atmosférica, uma característica inesperada dadas as suas especificações de funcionamento (nomeadamente a gama de voltagens de saída).

5.2.2.2 *Escalada da pressão dos testes de estanquicidade*

Após o sucesso dos testes de pressão enumerados acima, nos quais a pressão foi elevada a 4,49 bar sem problemas visíveis, foram efectuados testes de estanquicidade de longa duração. A câmara foi deixada a pressões iniciais sucessivamente mais elevadas e o progresso foi monitorizado durante mais de 12 horas em cada caso.

Como a Figura 5-7 mostra, no primeiro teste de estanquicidade a perda de pressão foi bastante pequena, com menos de 0,1 bar de variação em mais de 20 horas. A hora no gráfico refere-se à hora de início do teste, de modo a que disrupções na variação linear de pressão sejam facilmente atribuíveis à variação de temperatura no laboratório provocada pela incidência do sol matinal.

No segundo gráfico a queda de pressão é também pequena mas um pouco maior do que no primeiro, provavelmente devido à maior pressão inicial utilizada. O hiato nas medições é aqui maior, mas deve-se a um erro do sistema de aquisição que impedia o *rollover* da gravação após a mudança de dia.

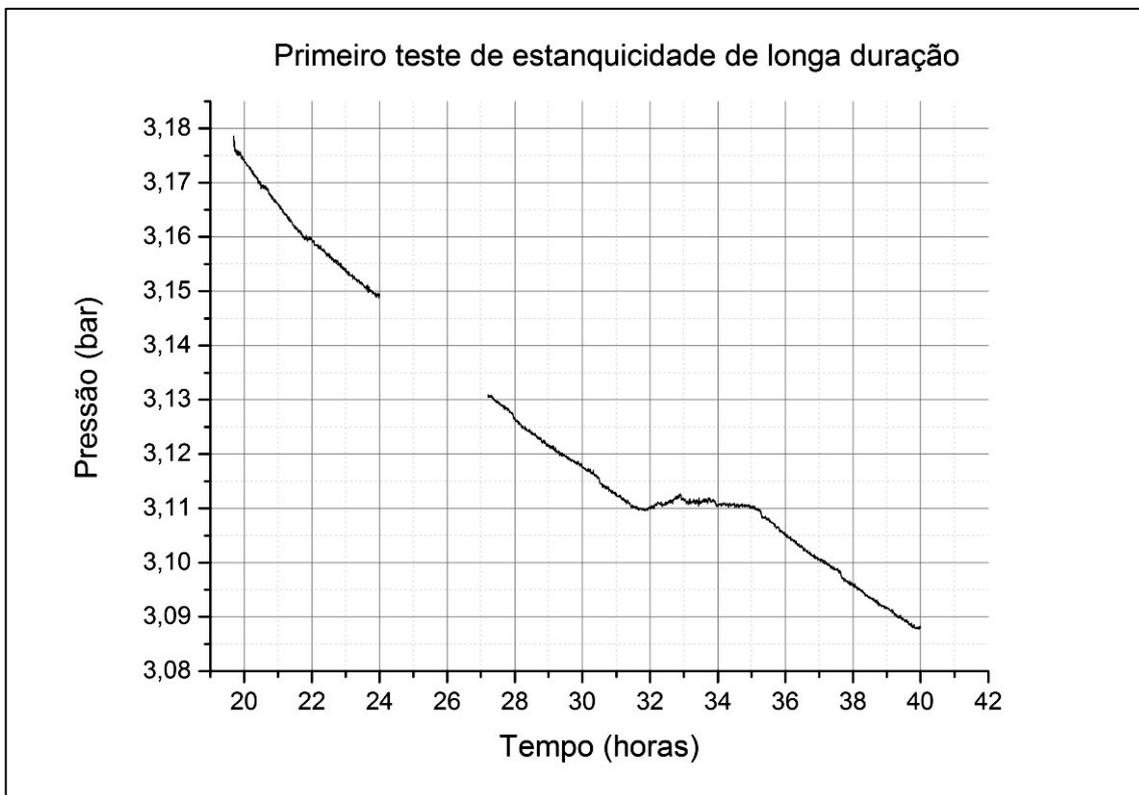



Figura 5-7 - Variação da pressão com o tempo no primeiro teste de estanquicidade longo.

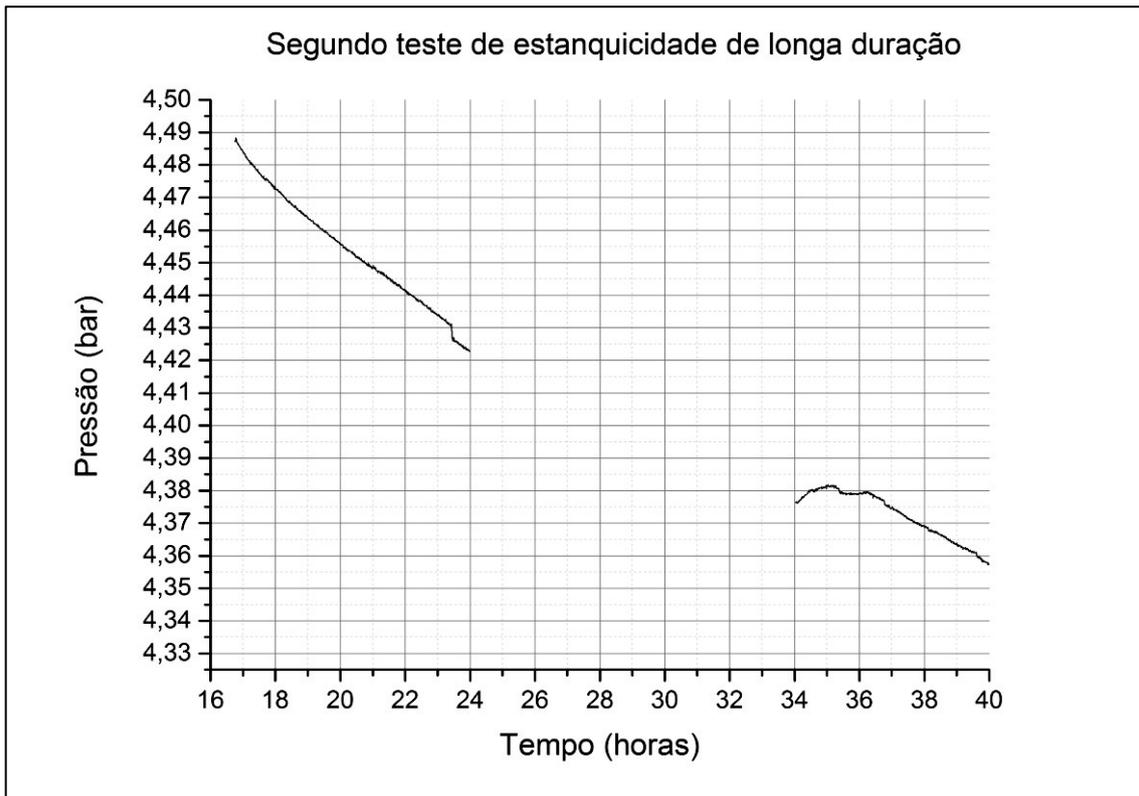



Figura 5-8 - Variação da pressão com o tempo no segundo teste de estanquicidade longo.

O terceiro teste de estanquicidade foi levado a cabo depois de ter sido utilizado Molykote para vedar as juntas aparafusadas da câmara. A utilização deste composto tem como objectivo tapar fisicamente quaisquer folgas que subsistam nas juntas e melhorar a selagem das mesmas, sobretudo em vazio mas também em pressão ao eliminar os caminhos de fuga possíveis do gás.

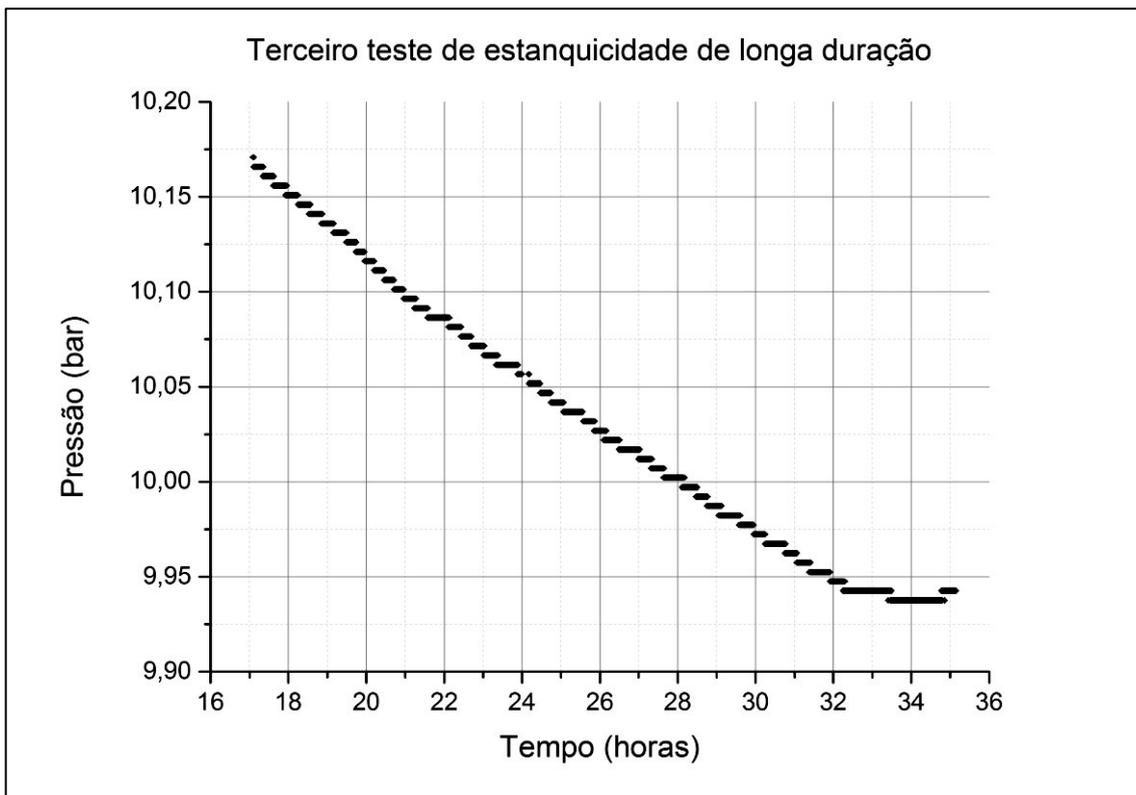



Figura 5-9 - Variação da pressão com o tempo no terceiro teste de estanquicidade longo.

O terceiro teste mostra mais uma vez que a fuga, apesar de pequena, depende da pressão colocada na câmara, o que é expectável. A utilização do Molykote, no entanto, não melhorou a qualidade do vácuo, e tudo indica que também não melhorou a vedação a fugas sob pressão. Isto deve-se provavelmente ao erro de montagem detectado depois da colocação de Molykote: a tampa foi montada numa posição invertida (apesar de ser longitudinalmente simétrica os apertos anteriores tinham servido para estabelecer uma orientação preferencial) e após o que terá sido uma aplicação excessiva de binário nos apertos sofreu dobragem longitudinal, ou seja ao longo do plano mais vulnerável. O excesso de binário terá passado despercebido devido à utilização de lubrificante. Apesar de a tampa da janela ter ficado permanentemente deformada, não se esperam consequências ao nível da transmissão dos raios-X, pelo que continuará a ser utilizada.

5.2.2.3 Perdas por permeação e fugas

Com a conclusão dos testes de estanquicidade é possível calcular as fugas de gás da câmara e compará-las com as simulações efectuadas para a fuga de gás exclusivamente pela janela.

Neste caso foi desenvolvida um código na plataforma Matlab que, utilizando a equação de Van der Waals e o método iterativo de Newton, permite um cálculo aproximado da quantidade de gás perdida pela janela ao longo do tempo, considerando uma camada de polímero única e com espessura múltipla de 25µm.

O método de Newton é utilizado para calcular a quantidade inicial de gás na câmara dadas pressão e temperatura, através da equação de van der Waals:

$$p(V) = \frac{n \cdot R \cdot T}{V - n \cdot b} - a \cdot \frac{n^2}{V^2}$$

e da sua derivada

$$\frac{dp}{dn} = \frac{R \cdot T \cdot V}{(V - n \cdot b)^2} - \frac{2a \cdot n}{V^2}$$

Os valores representados por a e b são as constantes de van der Waals específicas ao hidrogénio [2].

Posteriormente foram calculadas as perdas de gás para cada passo temporal de acordo com a relação de fluxo de gás $Q = K \cdot A \cdot \Delta P_{i-e}$ – o factor A representa a área da interface, o último factor é a diferença de pressões através da membrana, a janela [3]. *K*, a permeabilidade, já está ajustada para a espessura considerada de 400µm, a partir da folha de especificações do Kapton que indica a permeabilidade para uma folha de 25µm. Daqui a quantidade final de gás após cada iteração é calculada:

$$n_f = n_i - \frac{Q \cdot \Delta t}{v}$$

O programa foi utilizado com os parâmetros aproximados de pressão e temperatura de cada teste de estanquicidade da câmara, e um volume morto determinado *a posteriori* da mesma, de modo a quantificar, ainda que com algum erro mas dentro de uma ordem de grandeza, as perdas de gás pela janela.

	10bar		**3bar**		**4,5bar**		**8,5bar**	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
P_i (bar)	10,1708		3,1786		4,4871		8,48435	
P_f (bar)	9,9426	10,1149	3,0880	3,1639	4,3437	4,4577	8,2512	8,4296
Δt (s)	65023		73137		90999		79693	
Δn (mol)	1,145E-04	3,275E-05	5,368E-05	8,749E-06	8,479E-05	1,741E-05	1,022E-04	3,274E-05
Rácio (E/T)	3,49		6,14		4,87		3,12	

Tabela 5-1 - Comparações dos dados teóricos e experimentais para a perda de gás pela janela e pela câmara, respectivamente

Como é possível constatar a partir da Tabela 5-1, a perda de gás real é várias vezes superior à prevista para a janela, em todos os casos analisados. Daqui se conclui que a primeira causa da perda de gás da câmara não é a janela mas sim as juntas de vedação, para o que terá contribuído a deformação permanente sofrida pela tampa da janela ao ser incorrectamente fixada antes do terceiro teste.

5.3 Discussão e conclusões

5.3.1 Estanquicidade da câmara

Verifica-se que o material escolhido para a janela e o método de montagem são adequados, já que a câmara foi sujeita com sucesso a pressões da ordem dos 25bar, sem sinal de abertura de fugas.

Um dos aspectos mais críticos para o bom funcionamento da câmara, a estanquicidade desta não é total, mas é mais do que suficiente para efectuar quaisquer testes de difracção de longa duração necessários e sem dúvida notável para um protótipo não estandardizado. Os testes mostraram que a maior parte das perdas não se deve à janela, pelo que a estanquicidade global foi substancialmente melhorada com nova aplicação de Molykote nas juntas após a detecção da dobragem ao longo do plano do rasgo. No entanto, melhorar a estabilidade para além do que já foi alcançado implicará alterações às peças da câmara, tal como descrito mais abaixo.

5.3.1.1 Perdas de gás inesperadas

Para além da estanquicidade outra das possíveis causas de perda de gás foi assertivamente desmentida pelo desempenho regular da câmara sob pressão. Falo da absorção de gás por componentes internos, uma situação que seria inesperada mas não totalmente inédita. De facto, no interior da câmara não parecem existir quaisquer substâncias que absorvam o hidrogénio quando este é introduzido a altas pressões, nem a cola utilizada parece libertar quaisquer componentes voláteis quando sujeita a baixas pressões. Por outro lado a perda de gás pelas tubagens de plástico do sistema de pressão é muito rápida, desaconselhando a manutenção de uma pressão elevada nos tubos durante muito tempo.

5.3.2 Sugestões para trabalho futuro

Em face dos problemas enfrentados durante a concepção, manuseamento e operação do sistema da câmara de difracção de raios-X, será necessário apontar algumas mudanças para que o protótipo passe a ser mais fácil de utilizar e tenha uma vida útil mais prolongada.

5.3.2.1 Colocação de gás e medição de pressões

O transdutor revelou-se bastante adequado para o trabalho previsto, mas a colocação de gás na câmara para atingir uma dada pressão de equilíbrio, que possa depois ser equiparada a uma dada concentração de gás na amostra, é ainda uma tarefa pouco prática. Uma solução pode passar pela montagem de um volume calibrado entre os tubos e a câmara de difracção. Esse volume estaria separado por válvulas tanto dos tubos como da câmara, o que permitiria enchê-lo com gás conforme as necessidades para fazer cargas da amostra de um modo mais realista e mais próximo do procedimento seguido nos sistemas Sievert. Esta solução tem ainda a vantagem de permitir quantificar, de um modo preciso, a concentração de hidrogénio na amostra mesmo para hidretos com um patamar de carga isotérmica horizontal, como no caso do $LaNi_5$ (ver secção 4.2.2.1).

5.3.2.2 Modificações à janela

A montagem da tampa da janela foi das partes mais complicadas do projecto. A subestimação da espessura da camada formada pelo Kapton colado obrigou ao ajusteo manual de alguns furos com limas finas, um processo demorado e passível de danificar a janela

permanentemente. A espessura excessiva da janela em relação à diferença entre os raios de curvatura da tampa e da face do corpo da câmara foi também uma das causas concorrentes à deformação, ao longo do eixo longitudinal, da tampa da janela.

A modificação mais óbvia, e que passa pela maquinação de uma nova janela, exige a inclusão de uma ponte entre dois cortes da face.

Figura 5-10 - Proposta de nova tampa da janela da câmara

Este pormenor não foi incluído no primeiro protótipo porque se pensava que os ângulos obstruídos pela ponte seriam relevantes para a análise dos difractogramas. Como tal não se verificou (ver Cap. 6), pode avançar-se para outra solução. Uma ponte de metal a separar dois cortes, como a mostrada na Figura 5-10, aumentará a rigidez estrutural da janela e provavelmente prevenirá a deformação acidental de outra peça. Por outro lado é também de considerar o aumento da diferença entre os raios de curvatura em cerca de 0,5mm. A redução respectiva da espessura da janela não deverá ser relevante do ponto de vista estrutural, mas de qualquer modo aquela pode sempre ser reposta do lado exterior sem mais consequências para além do redimensionamento dos parafusos utilizados.

Um modo possível de evitar futuras deformações devidas ao aperto seria aumentar a área de Kapton utilizada de modo a abranger a zona dos parafusos, furando-o só para a passagem destes. Esta solução não foi adoptada devido ao elevado custo do Kapton e à escassez de reservas disponíveis.

5.3.2.2.1 Fabrico de uma nova janela de polímero

As alterações sugeridas na secção anterior não invalidam a execução de alterações na constituição da janela de polímero. Uma das mais frutíferas poderá ser a substituição da janela actual por uma janela com uma espessura idêntica, mas apenas com folhas de Kapton. A cola que permanece sobre o Kapton após a separação dos polímeros em cada folha (na janela actual estão sobrepostas três folhas) é de remoção difícil, mas esta modificação deverá trazer consigo melhorias na transmissão de sinal e uma diminuição de difusão. Havendo material suficiente – para acautelar possíveis falhas – poderá até ser feita uma janela composta mais fina do que a actual, desde que nunca se ultrapassem as pressões de trabalho já experimentadas. Uma janela com metade da espessura da actual suportará provavelmente 10bar de pressão, mas não 15 nem 20.

5.3.2.3 Colocação e remoção de amostras

5.3.2.3.1 Suporte interno de amostras

Nada impede que se reduza ainda mais a espessura da placa do suporte de colocação de amostras, pelo que uma maquinação mais profunda na parte traseira da mesma deverá tornar mais fácil a remoção do suporte com uma pinça.

5.3.2.3.2 Impedir o envenenamento de amostras sensíveis

Uma das razões pelas quais o $FeTi_{1.1}$ acabou por não ser analisado intensivamente com recurso a raios-X foi o seu curto tempo de envenenamento quando exposto ao ar, em contraste com o ainda longo processo de remoção e colocação de amostras. Isto inviabilizou a sua limpeza e reactivação após a instalação de uma amostra na câmara, já que não seria possível fazê-lo sem recorrer a temperaturas elevadas (ver secção 4.3.1.1).

Um modo de contornar este problema é garantir a montagem e desmontagem das amostras num ambiente inerte. A preparação da amostra de $LaNi_5$, por exemplo, previa a utilização de um saco de luvas com uma atmosfera de azoto, mas que se revelou pouco útil devido às pequenas dimensões dos componentes envolvidos. Um equipamento mais robusto a utilizar poderá ser uma caixa de luvas, que permitirá melhor visibilidade e possivelmente um controlo mais fino dos movimentos da mão do operador no seu interior.

Uma outra forma de reduzir o tempo de colocação de amostras, e evitar-se precisar de duas pessoas para fechar a tampa superior da caixa na posição vertical, é simplificar os apertos desta tampa. Se todos os furos no corpo da câmara forem transformados em furos roscados é dispensada a utilização de porca no final, e é possível aproximar os furos frontais do rasgo do O-ring, sendo neste caso necessária a maquinação de uma nova tampa superior com furos passantes nas novas posições.

5.3.2.4 Integração da câmara no difractómetro

Após a construção da câmara foi ainda necessário maquinar duas peças em plástico para garantir a sua integração no difractómetro e a compatibilidade com o seu sistema de posicionamento. Um melhoramento nesta área pode incluir a maquinação de uma "testa" plana no vértice do arco da testa frontal do corpo da câmara, na qual a ponta do comparador de posicionamento possa ser pousada com o mínimo de erro. Esta alteração, mostrada na Figura 5-11 a par da alteração aos furos proposta acima, deverá eliminar a necessidade de reposicionar a câmara com o auxílio do comparador de cada vez que aquela é instalada no difractómetro.

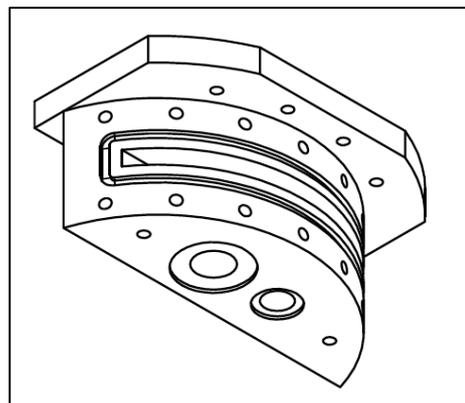



Figura 5-11 - Proposta de novo corpo da câmara com pequenas alterações

5.4 Bibliografia

[1] P. J. Karditsas e M.-J. Baptiste, "Thermal and Structural Properties of Fusion related Materials," Página de propriedades, UCSD, [Online]. Disponível em: http://www-ferp.ucsd.edu/LIB/PROPS/PANOS/al2o3.html. [Acedido em 16 08 2013].

[2] R. C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics (53rd Edn.), Cleveland, EUA: Chemical Rubber Publishers, 1972.

[3] S. B. Schowalter, C. B. Connolly e J. M. Doyle, "Permeability of noble gases through Kapton, butyl, nylon, and ''Silver Shield''," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A,* vol. 615, pp. 267-271, 11 04 2010.

6 Medições e testes de difractometria

6.1 Testes no difractómetro

Nesta secção descrevem-se o equipamento e os métodos utilizados nos testes de difracção prévios e analisam-se os seus resultados.

6.1.1 Equipamento

O equipamento utilizado nos testes de difracção é o difractómetro já mencionado na introdução teórica desta dissertação, um Seifert XRD PTS 3000. A radiação utilizada provém da transição $K\alpha_1$ do Cobre, sendo a radiação detectada por um detector de Germânio de alta pureza, criogenicamente arrefecido, que permite produzir sinais a partir de energias detectadas muito baixas.

6.1.2 Amostra de $FeTi_{1.1}$ no modelo de cartão

Os primeiros testes efectuados tinham como objectivo avaliar a transmissão de raios-X por uma janela de Kapton tripla, a configuração pretendida para a câmara de raios-X. Para tal foi construído um modelo de cartão com uma curvatura tanto quanto possível aproximada à do modelo final enviado para as oficinas, e colocada uma amostra de $FeTi_{1.1}$ (a amostra 1-b) numa posição igual à que seria ocupada pela amostra no modelo final.

As medidas da amostra foram obtidas utilizando um modelo de varrimento com um passo de 0,05 graus, uma fenda de 2,0mm e uma cadência de acumulação de sinal de 1 segundo por passo.

6.1.2.1 Resultados

Tal como esperado há uma atenuação significativa do sinal devido à janela de Kapton. Existe ruído de fundo significativo em ambos os casos mas quando se coloca a janela aquele tende a aumentar rapidamente para ângulos mais elevados, o que sugere a reflexão do sinal por um dos plásticos da janela ou simplesmente pelas divisões entre camadas.

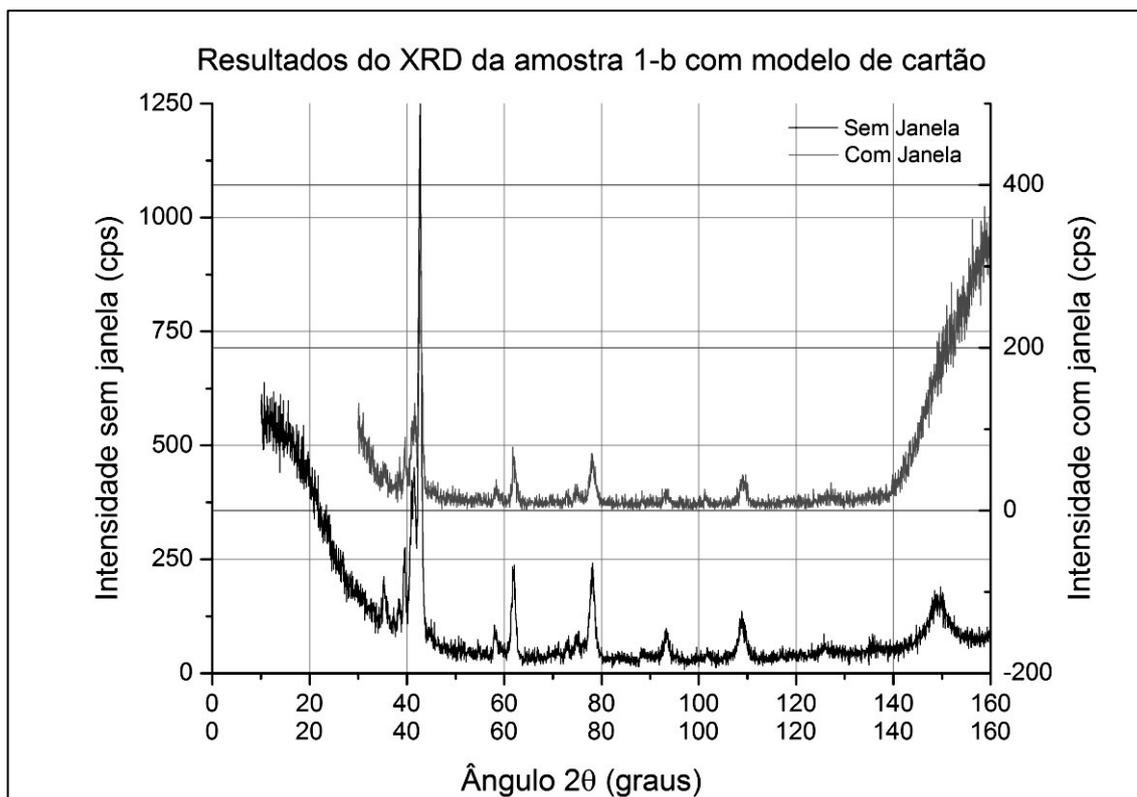



Figura 6-1 - Comparação dos espectros dos difractogramas com e sem janela da amostra de FeTi1.1

Mais preocupante é o deslocamento de picos observado, que será quantificado mais abaixo. Se for constante poderá ser determinada uma equação de ajuste dos picos em função do ângulo, o que deverá melhorar o processamento de dados a jusante.

6.1.2.2 Análise de picos

O modo mais útil de analisar estes difractogramas é utilizar uma ferramenta de *software* para eliminar o *background* visível e obter a lista dos picos de sinal que ocorrem, e compará-los com os picos de difractogramas existentes para a mesma amostra.

Para o difractograma obtido sem janela os picos foram obtidos por ajuste a perfis pseudo-Voigt utilizando o *software* proprietário do difractómetro. Os perfis pseudo-Voigt são combinações lineares de perfis Lorentzianos com Gaussianos, uma simplificação do ajuste de um pico a um perfil de Voigt, uma convolução de um perfil Gaussiano e um Lorentziano, e bastante mais difícil de definir analiticamente [1]. A lista de picos pode assim ser comparada com a obtida por Valdemar Domingos [2] para a mesma amostra:

Picos Obtidos (°)	Picos da Ref. [2] (°)	Δ (°)	Picos Corrigidos (°)
42,6704	42,9360	-0,2656	42,9185
61,9252	62,3130	-0,3878	62,3235
78,0806	78,5740	-0,4934	78,6049
93,3543	94,0030	-0,6487	93,9978
108,8937	109,3730	-0,4793	109,6584
125,9295	126,8900	-0,9605	126,8271
149,2697	150,3180	-1,0483	150,3493

Tabela 6-1 - Lista dos picos obtidos sem janela seleccionados para indexação

Como é possível constatar existe um desvio persistente entre os picos obtidos no modelo de cartão e os obtidos em [2]. Este desvio segue uma tendência relativamente linear, pelo que deverá ser produto de um desvio longitudinal da amostra em relação ao ângulo de incidência nulo do feixe de raios-X (erro sistemático). Os picos foram pois corrigidos com um ajuste linear aos desvios através de uma função do tipo $y = Ax + B$. Foram obtidos $A = -0{,}0078$ e $B = 0{,}0847$; as posições dos picos corrigidos são dadas na última coluna da Tabela 6-1.

Estes dados são já concordantes com os utilizados por um valor menor do que o do passo utilizado no difractómetro (0,05°), pelo que podem ser considerados válidos.

Para o difractograma obtido com o modelo de cartão com uma janela montada foi utilizado um procedimento diferente. Dado que os desvios são bastante mais elevados do que no ensaio sem janela é recomendável utilizar uma fórmula de correcção do ângulo em função de um desvio longitudinal da amostra em relação ao centro do círculo de focagem do difractómetro:

$$\delta 2\theta = \frac{2d_0}{R}\cos\theta$$

onde d_0 é o desvio em profundidade (paralelo ao plano de fixação da câmara) e R é o raio do goniómetro. O desvio que optimizava a soma dos módulos dos desvios angulares dos valores corrigidos em relação à referência é de 3,41mm, um valor muito elevado para a montagem em questão e que aponta para um desalinhamento da montagem entre os dois ensaios, provocado possivelmente pela placa de cartão utilizada para fixar a lamela da amostra e as camadas da janela.

Picos Obtidos (°)	**δ2θ (°)**	**Picos + δ2θ (°)**	**Picos da Ref.** [2] **(°)**	**Δ (°)**
41,7036	1,259	42,963	42,936	0,027
61,1525	1,160	62,313	62,313	0,000
77,4726	1,051	78,524	78,574	-0,050
92,9158	0,928	93,844	94,003	-0,159
108,7438	0,785	109,529	109,373	0,156
126,8336	0,603	127,437	126,890	0,547
149,687	0,352	150,039	150,318	-0,279

Tabela 6-2 - Lista dos picos obtidos com janela seleccionados para indexação

Como é possível verificar pela Tabela 6-2 os desvios obtidos com este método são bastante inferiores, e permitem efectuar a indexação de todos os picos. Os parâmetros de rede são os mesmos que os obtidos no difractograma sem janela: $a = 2{,}9844$ Å, $c = 2{,}9719$ Å, e $V_{c.u.} = 26{,}47$ Å^3 de uma rede tetragonal. Supondo a obtenção de dados de referência, por exemplo a partir do difractograma de uma amostra exposta, este método afigura-se como viável para corrigir eventuais problemas de alinhamento da amostra, permitindo ainda a introdução de um parâmetro para corrigir os desvios laterais. Este método não chegou a ser aplicado a difractogramas de medição de concentração, dado que o alinhamento da câmara de difracção é bastante mais preciso do que o obtido com um modelo de cartão e permite obter dados directamente indexáveis, como se verá na secção 6.2.2.

6.1.3 Difracção de aço austenítico na câmara

No sentido de detectar quaisquer problemas causados pelo corpo da câmara foi feito um difractograma do suporte interno de amostras, construído em aço austenítico. Este ensaio tem também o benefício colateral de mostrar com maior precisão a perda de sinal pela janela, dado que o aço austenítico dá origem a picos bastante mais finos do que os hidretos.

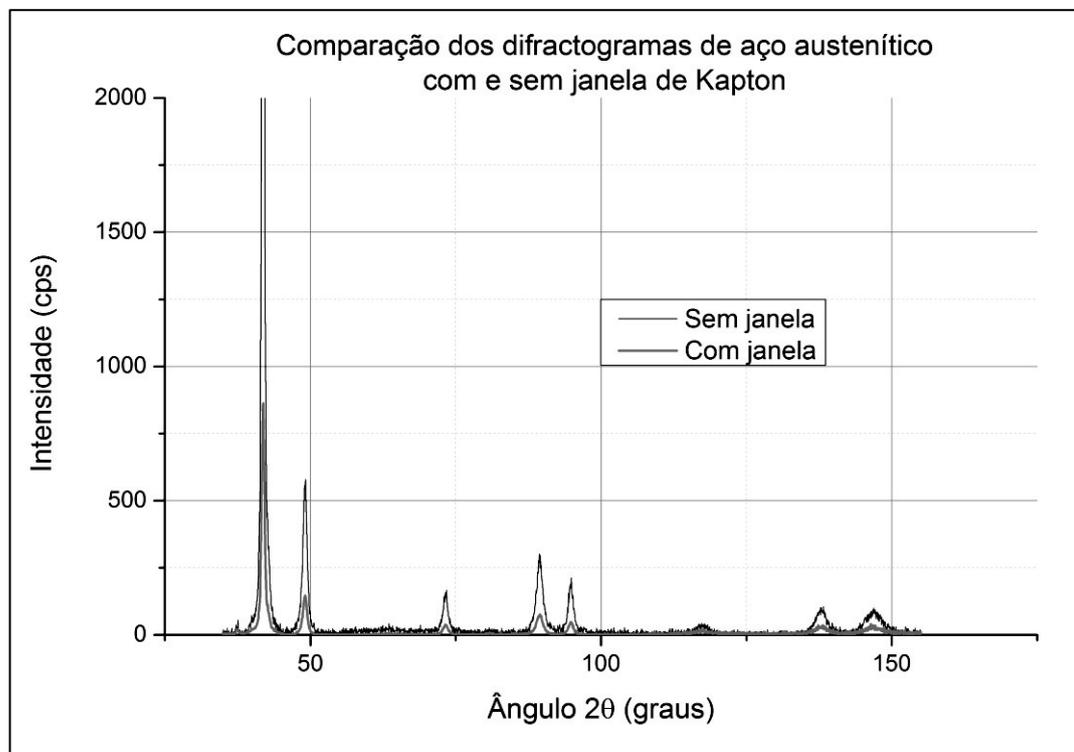



Figura 6-2 - Comparação dos espectros do difractograma da placa de aço austenítico, com e sem janela de Kapton

Na Figura 6-2 estão sobrepostos os dois espectros de difracção do aço austenítico do suporte interno de amostras, e excluindo alguns picos pode afirmar-se que o sinal com janela tem em geral entre um quarto e um terço da intensidade (altura dos picos) do sinal obtido sem janela. Dados mais pormenorizados são dados na Tabela 6-3. As perdas são em geral maiores do que o teorizado na secção 3.1.1.2, sendo compreensível devido à presença de um polímero não-identificado que protege cada camada de Kapton, e que terá um maior coeficiente de absorção de massa – relembrando que o Kapton é um dos melhores polímeros para a transmissão de raios-X.

Ângulo sem janela (°)	Ângulo com janela (°)	Intensidade sem janela (cps)	Intensidade com janela (cps)	I_{cj}/I_{sj} (%)
37,461	37,488	35,01	18,89	53,96%
41,883	41,884	3267,99	876,81	26,83%
49,096	49,090	577,1	145,54	25,22%
73,251	73,259	152,47	37,46	24,57%
89,451	89,436	280,6	73,52	26,20%
94,809	94,809	187,99	44,96	23,92%
117,328	117,445	33,97	12,4	36,50%
137,871	137,850	93,42	27,74	29,69%
146,915	146,989	82,51	26,34	31,92%

Tabela 6-3 - Comparação percentual entre as intensidades (altura) dos picos obtidos com janela e sem janela

Quanto à posição dos picos esta quase não varia para os ângulos intermédios, fazendo-o apenas para os ângulos mais elevados. O pico nos 117° é uma excepção que pode ser explicada pela sua baixa intensidade e consequente susceptibilidade a ruídos espúrios que se elevem acima do patamar do ruído de fundo.

6.1.4 Amostra de $LaNi_5$

A liga de $LaNi_5$ foi a utilizada na obtenção de dados finais e por isso foi contemplada com um estudo mais demorado.

O primeiro difractograma efectuado com $LaNi_5$ utilizou uma amostra não hidrogenada de pó fino (anteriormente sujeita a ciclos de carga e descarga) preparada em vaselina líquida, um método eficaz de fixar uma amostra pulverizada a uma superfície plana. A lâmina de vidro com a amostra foi fixa à placa do difractómetro com fita.

6.1.4.1 Resultados

Sem qualquer obstáculo físico aos feixes incidente e difractado, as contagens de radiação

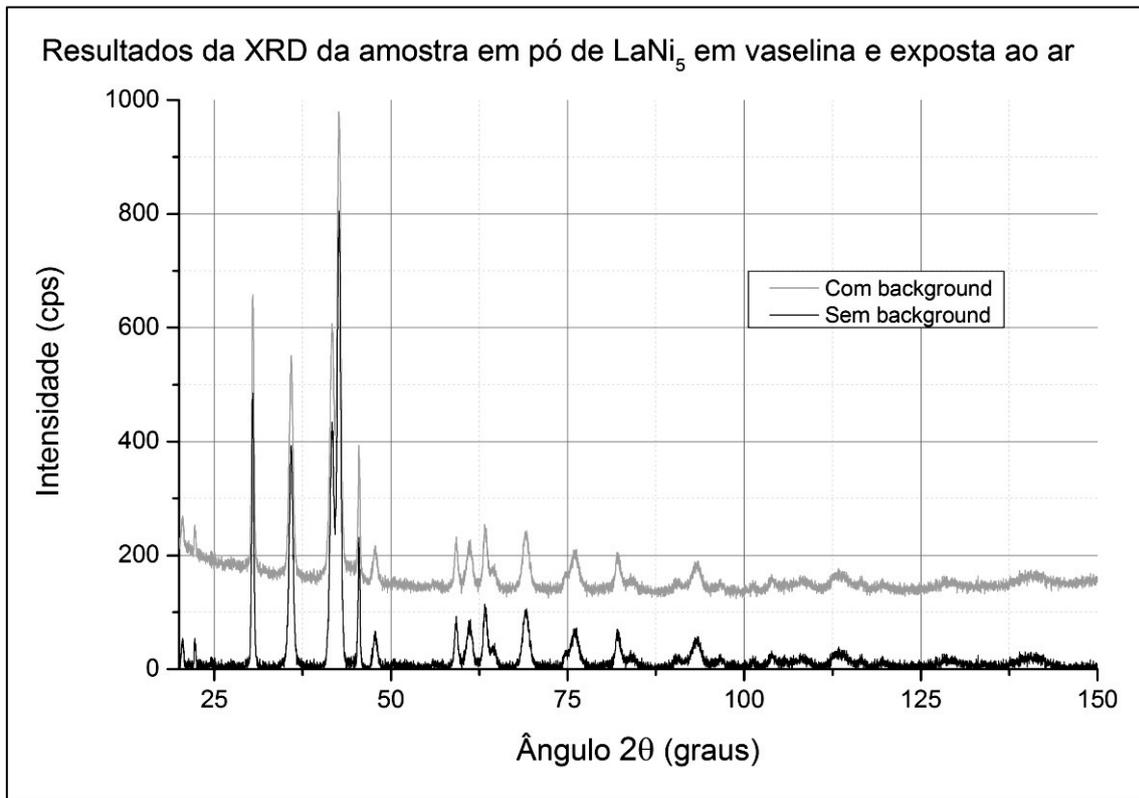



Figura 6-3 - Comparação dos espectros do difractograma atmosférico de $LaNi_5$

de fundo são muito mais baixas e de eliminação bastante mais simples. Isto permite utilizar mais picos na indexação e um grau de confiança mais elevado no processo, dado que é possível reduzir as tolerâncias, por exemplo, da posição dos picos indexados face aos obtidos.

6.1.4.2 Análise de picos

As posições dos picos obtidos com o *software* de análise Rayflex Analyze são mostrados na Tabela 6-4, abaixo, que lista apenas os que acabaram por ser utilizados na indexação final. Não foram detectados picos característicos do aço austenítico, o que indicia a absorção ou reflexão da totalidade da radiação incidente no suporte de amostras pela amostra em pó.

Número	Posição dos Picos obtidos (º)	Intensidade integrada	Largura a meia-altura (º)
1	20,5043	42,11	0,358
2	30,4611	485,44	0,3566
3	35,8758	375,88	0,6301
4	41,6805	412,09	0,7022
5	42,6475	788,86	0,578
6	45,481	218,5	0,3202
7	47,7745	57,41	0,6801
8	59,24	80,1	0,5505
9	61,1304	77,87	0,9528
10	63,3583	104,93	0,658
11	64,4748	31,23	1,115
12	69,1103	97,18	1,0892
13	74,6809	20,73	0,5753
14	76,0236	60,59	1,3615
15	82,1234	50,79	0,7303
16	84,2187	15,38	0,0185
17	93,2424	44,32	1,5007
18	113,1052	17,26	1,6214
19	140,5616	16,61	4,536

Tabela 6-4 - Lista dos picos obtidos com o software de análise para o difractograma de $LaNi_5$

A indexação destes picos pelo *software* DICVOL06 [3] permitiu associar uma estrutura cristalina a estes picos, estabelecendo um padrão para a análise posterior de outros difractogramas do $LaNi_5$, nomeadamente os do hidreto metálico. Neste caso a indexação foi feita a 16 dos 19 picos considerados, falhando nos picos 16 a 18. A indexação falhou porque os picos calculados pelo *software* tendo em conta a indexação do resto dos dados estavam demasiado desviados dos picos medidos para que estes pudessem ser incluídos – ou seja, estavam para lá do erro experimental, igual ao passo do difractómetro, de 0,05 graus.

A indexação para uma estrutura cristalina hexagonal deu como resultados uma constante de rede $a = 4{,}9997\ \text{Å}, c = 3{,}9834\ \text{Å}$ e um volume de célula unitária de $86{,}23\ \text{Å}^3$. Estes resultados são favoravelmente comparados com os obtidos em [2] e em [4], que prevê um volume de célula de $87{,}035\text{Å}^3$ resultado de um parâmetro $a = 5{,}020\ \text{Å}$ ligeiramente superior ao calculado aqui.

6.1.5 Discussão dos resultados

A amostra de $Feti_{1.1}$ produziu picos claros cujas posições foram facilmente calculadas, mas foi necessário proceder a correcções de monta devido a desvios na montagem de cartão. A fragilidade do modelo, sujeito às imprecisões da sua construção manual, terá tido influência neste resultado, que se espera mais fácil de analisar com o alinhamento de precisão permitido pela câmara final. O pequeno número de picos indexado pode estar relacionado com a oxidação sofrida pela amostra em contacto com o ar, e o consequente alargamento dos picos ou o surgimento de novos picos devido aos óxidos de Ferro ou Titânio.

No que respeita à amostra de $LaNi_5$ utilizada pode concluir-se que os dados obtidos são suficientemente coerentes para validar futuras indexações de dados de difracção obtidos com a câmara e respectiva janela, abrindo caminho para as análises que serão explanadas mais adiante. Esta amostra não foi, no entanto, utilizada para difractogramas sob pressão dentro da câmara, dado que ficou demonstrado que as cinéticas de carga e descarga são extremamente lentas, provavelmente devido à utilização de vaselina como agente fixador.

6.1.5.1 Transmissão dos feixes difractados e ruído

Embora não tenha a mesma transmissão de feixes difractados que uma amostra exposta ao ar ou num tubo capilar teria, a intensidade do feixe detectado utilizando a câmara final é suficiente para efectuar ensaios a partir dos quais pode ser feita uma indexação fiável da estrutura da amostra. A transmissão de sinal baseada na intensidade máxima dos picos varia entre os 53,96% e os 23,92% para o aço austenítico, com uma transmissão mínima entre os 70° e os 90° que se aproxima da zona de maior distância percorrida pelos raios-X no Kapton calculada na secção 3.2.1.

No que diz respeito ao ruído, e apesar da persistência do ruído de fundo ao longo dos vários testes no difractómetro, a sua componente é bastante estável e ao fim de alguns ensaios é facilmente eliminada pelo operador no momento da análise de picos. O perfil tende a ser em forma de "banheira" para os ensaios efectuados com a câmara, o que provavelmente se deve a reflexões difusivas nas bordas de alumínio ou na superfície da amostra para os baixos ângulos, e na superfície da janela para os altos.

6.2 Difractometria do hidreto $LaNi_5H_x$

Após o teste da câmara e a verificação do "funcionamento" da amostra foi possível iniciar os testes de difractometria com o hidreto. O $LaNi_5$ utilizado foi aproveitado de uma amostra anteriormente utilizada numa pilha de combustível demonstrativa, e por isso já repetidamente activado. No entanto, e dado que tinha sofrido envenenamento com água, foi necessário efectuar dois ciclos de activação a altas temperaturas antes de obter absorção completa do gás.

Os problemas de alinhamento longitudinal e transversal foram quase totalmente resolvidos com a construção de peças de adaptação ao difractómetro (ver secção 5.1.2), deixando de ser necessárias as correcções apresentadas na secção 6.1.2.2.

Os difractogramas efectuados têm como objectivo a determinação dos parâmetros de rede do $LaNi_5H_x$ à medida que o rácio X de átomos de hidrogénio por célula varia. Para tal é necessário ajustar a pressão no interior da câmara de modo que o seu ponto de equilíbrio seja traduzível num rácio X de acordo com o gráfico obtido na isotérmica de carga e descarga da amostra mostrado na secção 4.2.2.1. A pressão é ajustada de acordo com o output do transdutor e obtida com a calibração linear mostrada em 5.2.2.1. Devido à horizontalidade do patamar das isotérmicas deste hidreto este rácio não é fácil de estabelecer com este método.

6.2.1 Resultados obtidos

6.2.1.1 Difractograma da amostra em vazio

O primeiro difractograma obtido foi em vazio, de modo a determinar a estrutura padrão do composto intermetálico não hidrogenado. A captação de dados foi feita com um passo angular de 0,05°, um tempo de aquisição de 10s/passo e uma fenda de detecção de 2,0mm, correspondente a 8 vezes o passo do goniómetro. Isto significa que a intensidade de cada ponto é uma média móvel de um intervalo de 0,2 graus centrado no ângulo de referência.

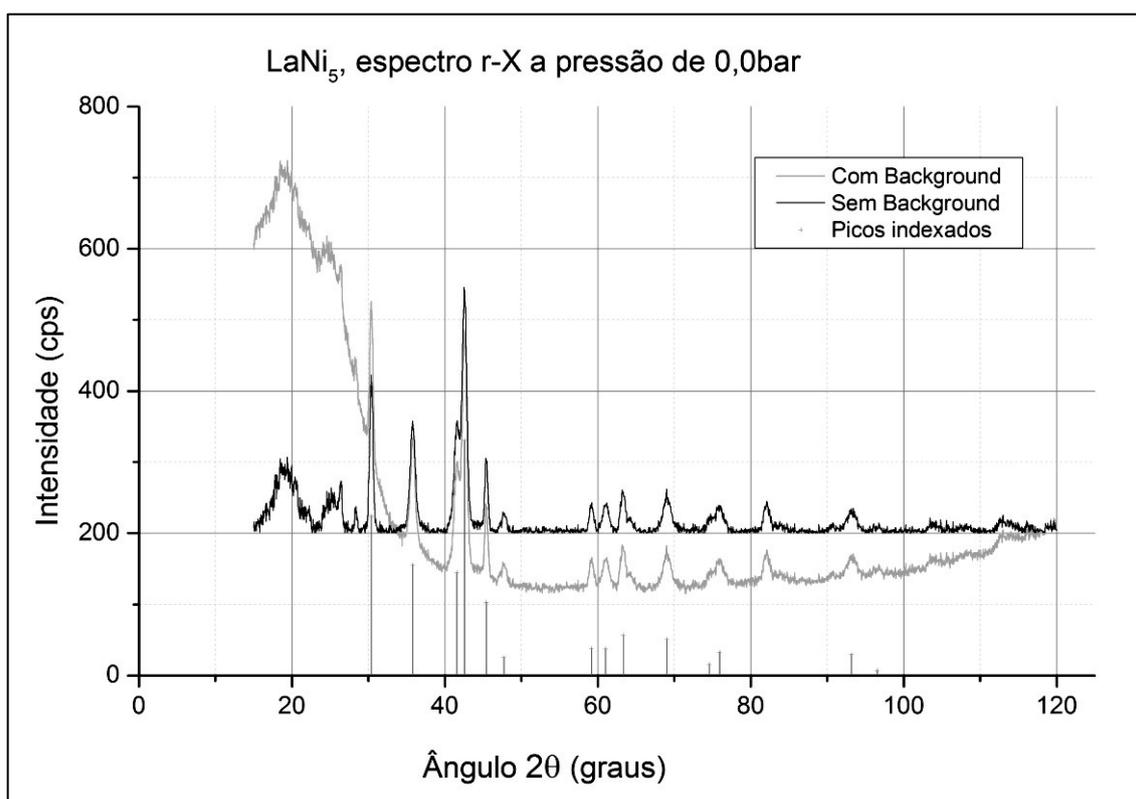



Figura 6-4 - Espectro de difracção do $LaNi_5$ em vazio

No espectro de difracção continua a ser visível a grande intensidade do ruído, sobretudo abaixo dos 40°. O ruído espectral foi removido com recurso a uma ferramenta de *software* que permite apontar os pontos de ruído (fora dos picos) e cria uma B-spline entre eles de modo a que essa linha possa ser subtraída do espectro de intensidades. Os picos utilizados pelo DICVOL06 para indexação do espectro estão marcados com linhas vermelhas, proporcionais à respectiva intensidade integrada calculada.

6.2.1.2 Difractograma da amostra a 1,25bar, em equilíbrio

O espectro de difracção da amostra quando sujeita a uma pressão de aproximadamente 1,25bar é idêntico ao da amostra em vazio, e visível na Figura 6-5. O perfil de ruído mantém-se dado que é intrínseco à construção da janela, o que inviabiliza a utilização dos picos a menores ângulos no processo de indexação.

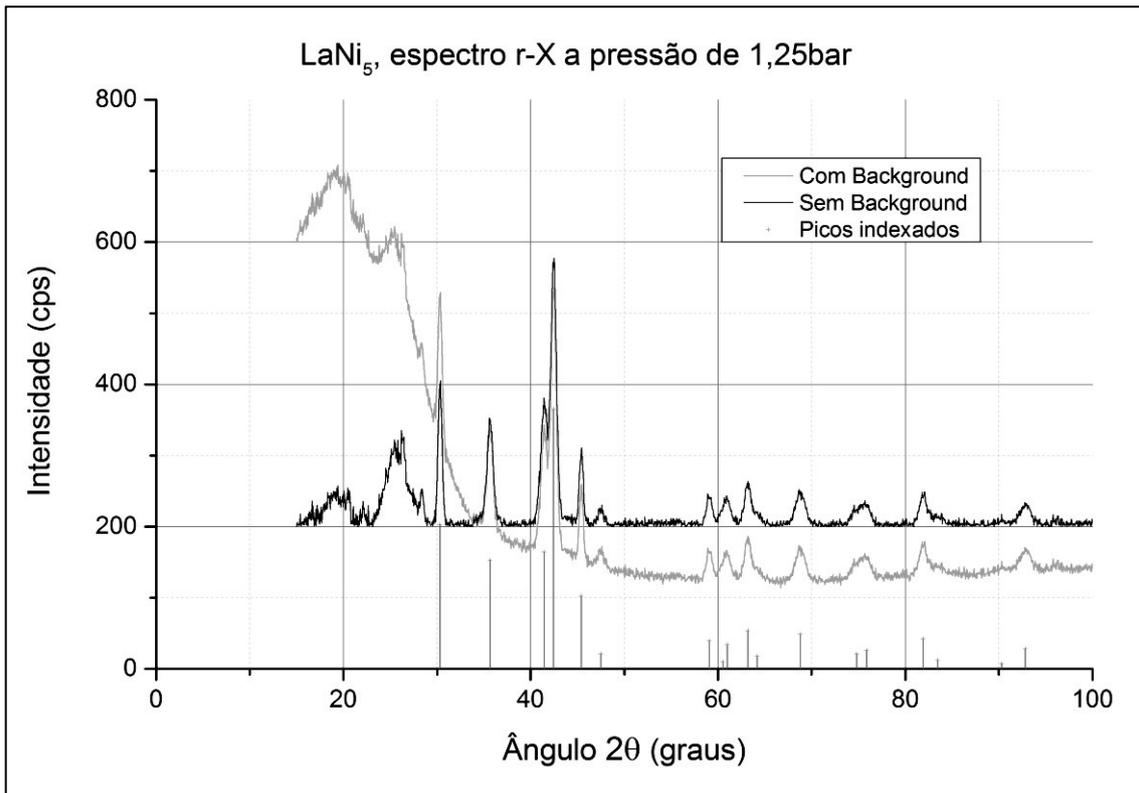



Figura 6-5 - Espectro de difracção do $LaNi_5$ sob 1,25bar de pressão de H_2

6.2.1.3 Difractograma da amostra a 2,5bar, em equilíbrio

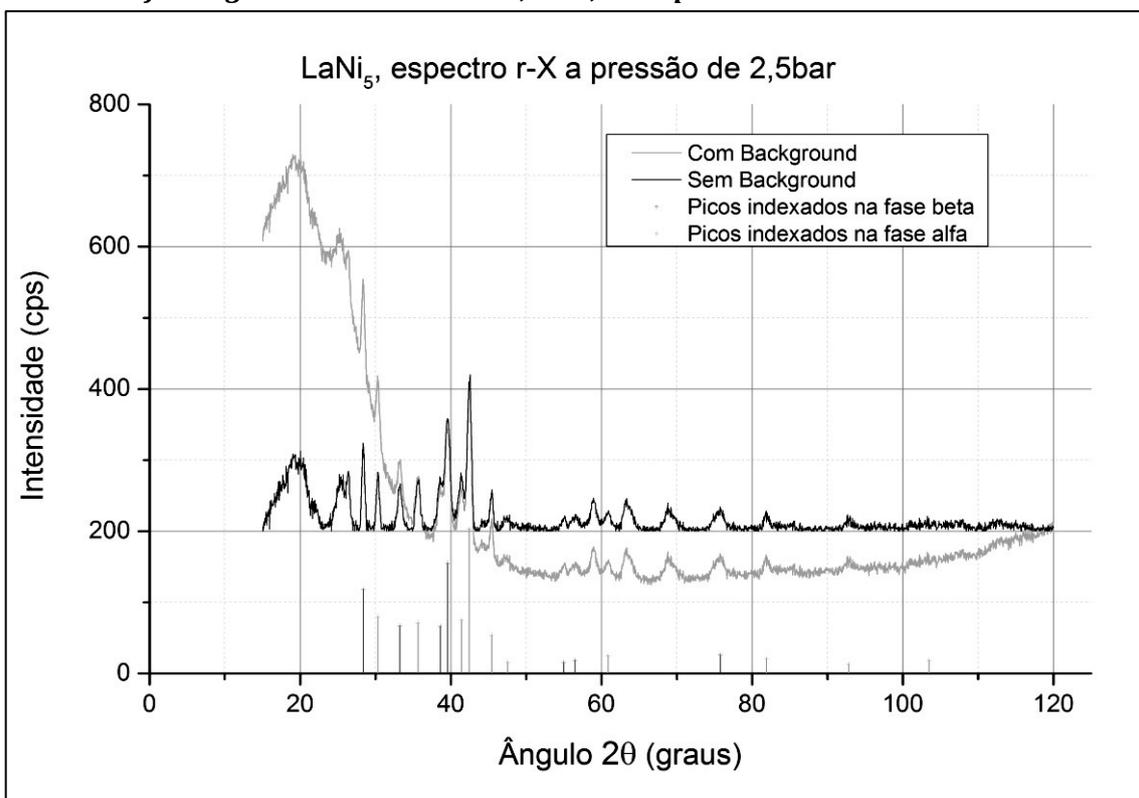



Figura 6-6 - Espectro de difracção do $LaNi_5$ sob 2,5bar de pressão de H_2

Na Figura 6-6 é mostrado o espectro obtido da difracção da amostra sob 2,5 bar de H_2. Neste difractograma é possível observar muito mais picos do que nos dois anteriores, pelo que

sem contaminação da amostra deverá ser possível indexar os picos de modo a interpretar aquela modificação.

6.2.1.4 Difractograma da amostra a 10bar, em equilíbrio

Na Figura 6-7 é mostrado o espectro de difracção da amostra sob 10bar de gás. Pode discernir-se um desvio considerável dos picos em relação aos picos em vazio e a 1,25bar, mas o seu número é praticamente igual.

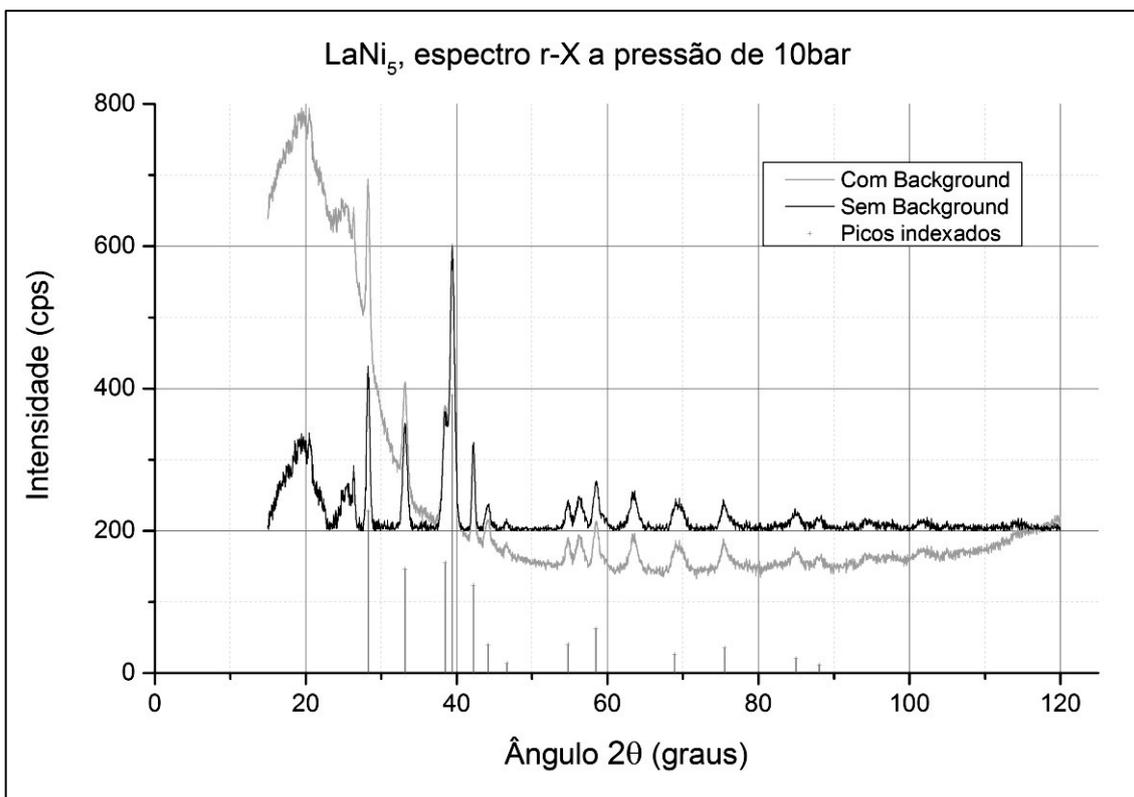



Figura 6-7 - Espectro de difracção do $LaNi_5$ sob 10bar de pressão de H_2

6.2.2 Discussão dos resultados

6.2.2.1 Indexações às estruturas cristalinas

Através do programa DICVOL06 foi possível mais uma vez indexar as posições dos picos de modo a determinar as constantes da malha hexagonal do hidreto de $LaNi_5H_x$. Para tal foi necessário seleccionar quais os picos a submeter à indexação, já que o programa não distingue picos de acordo com as respectivas intensidades integradas ou incertezas derivadas do alargamento. Assim, é necessário identificar os picos que são seguidos por uma reflexão visível da radiação $K\alpha_2$ da fonte, bem como afastar os picos que não possam ser relacionados com os picos-padrão obtidos para o $LaNi_5$ [4]. Do mesmo modo é necessário reconhecer que o alargamento dos picos, apesar de aparentemente dificultar a análise do difractograma, é uma consequência dos vários ciclos de absorção-desorção a que a amostra foi sujeita, bem como da activação inicial da amostra [5]. Os eventos de incorporação ou libertação de átomos de hidrogénio pela rede cristalina vão originar tensões na mesma, originando um alargamento dos picos cujos parâmetros podem ser imputados às tensões de rede, isotrópicas e

anisotrópicas. Este alargamento não foi no entanto tratado no processamento dos picos neste caso, dado que não foi efectuado um refinamento de Rietveld dos dados obtidos.

Para o difractograma obtido em vazio, que pode ser considerado o padrão para os restantes ensaios efectuados no interior da câmara, foram determinadas as constantes $a = 5{,}0079(7)$ Å, $c = 3{,}9863(8)$ Å e um volume de célula unitária $V_{c.u.} = 86{,}58(3)$ Å^3.

Este resultado não se afasta muito do obtido para o composto em [4], onde $a = 5{,}020(1)$ Å e $c = 3{,}988(1)$ Å, para $V_{c.u.} = 87{,}03$ Å^3. Embora as constantes obtidas não estejam dentro do erro da fonte a que se recorreu, aproxima-se bastante dos valores de outra fonte [6]. O desvio maior do parâmetro a pode ficar a dever-se a imprecisões na determinação do pico, ou a um desvio do ângulo zero não totalmente compensado pelo *software*. Os parâmetros calculados também não se desviam muito dos obtidos a partir da amostra em vaselina analisada na secção 6.1.4, onde se obtém um volume de célula unitária de $86{,}23(2)$ Å^3 ($a = 4{,}9997(3)$ Å, $c = 3{,}9834(7)$ Å).

A indexação efectuada aos picos do difractograma a 1,25bar dá resultados de $a = 5{,}0248(7)$ Å e $c = 3{,}9869(7)$ Å. A célula unitária tem um volume $V_{c.u.} = 87{,}18(3)$ Å^3. Estes resultados já são mais próximos dos resultados padrão, provavelmente porque estes últimos são calculados a partir de ensaios à pressão atmosférica e expostos ao ar.

O caso muda de figura quando se analisa os resultados da difractometria a 2,5bar. Aqui aparecem grupos de picos duplicados e picos sobrepostos, tornando a indexação bastante difícil. Como não foi possível obter uma indexação plausível utilizando a generalidade dos picos, foi proposto outro método: os picos seriam separados em dois conjuntos, e cada um seria indexado separadamente.

A selecção dos picos foi feita manualmente a partir das posições indexadas nos difractogramas a 10 e a 0bar. A hipótese em análise é a de os dados do difractograma do pó a 2,5bar reflectirem uma mistura de fases do composto intermetálico que ocorre quando a concentração de hidrogénio coloca a amostra no patamar da pressão de equilíbrio (ver secção 4.2.2.1).

Os vários estados de um composto intermetálico e dos seus interstícios relativamente à absorção de hidrogénio podem ser condensados numa classificação por fases que se divide geralmente em duas fases principais: α e β. A fase α, conhecida por fase gasosa do hidreto, é caracterizada por uma fraca interacção dos átomos do gás com a estrutura metálica: o gás percorre os seus interstícios mas não interage com a estrutura cristalina como um todo, modificando-a apenas localmente [7] [8]. Quando a concentração atómica de gás aumenta para um valor intermédio de concentração os átomos de hidrogénio começam a dispor-se em locais específicos da rede cristalina, originando uma mistura de fases em proporções crescentes. À medida que a concentração de gás se aproxima do máximo o potencial atractivo dos átomos já dispostos na rede promove a incorporação de ainda mais átomos de hidrogénio na fase hidreto, que se torna assim dominante na amostra. Nesta fase β o gás está totalmente incluído na rede cristalina do composto intermetálico; este equilíbrio metaestável requer a manutenção de uma pressão exterior relativamente elevada.

A indexação foi então feita para duas fases distintas, não tendo no entanto sido possível indexar vários picos que pareciam inicialmente parte do espectro de uma das fases. Os picos não-indexados de maior intensidade estão nas posições 58,939°, 63,236°, 69,015° e 74,941°. Todos estes picos estão relativamente próximos de posições nas quais foram indexados picos à rede hexagonal da fase α nos difractogramas em vazio e a 1,25bar, e não foram incluídos pelo programa porque o desvio em relação à posição calculada é superior ao erro considerado. Uma maior tolerância provavelmente causaria a inclusão destes picos na indexação, embora à custa de um maior número de soluções disponíveis; se neste caso isso não é problema, já que existe uma rede de referência, pode tornar mais complicada a busca de soluções em casos de redes tetragonais ou ortorrômbicas, em que as restrições à variação de cada parâmetro são menores.

Os picos indexados a cada fase estão indicados na Figura 6-6. Para a fase **β**, a primeira a ser indexada (embora posteriormente se tenha feito uma recursão com os picos não-indexados entre as duas fases), as constantes obtidas foram:

$$a = 5{,}3799(6)\ \text{Å}$$

$$c = 4{,}2471(10)\ \text{Å}$$

$$V_{c.u.} = 106{,}46(4)\ \text{Å}^3$$

Para a fase **α**:

$$a = 5{,}0275(15)\ \text{Å}$$

$$c = 3{,}9903(14)\ \text{Å}$$

$$V_{c.u.} = 87{,}35(6)\ \text{Å}^3$$

Estes resultados apontam claramente para um composto com duas fases predominantes; a fase β vai ser comparada com os resultados obtidos para 10bar, a concentração mais elevada testada.

Para o difractograma a 10bar a indexação volta a ser directa, já que só é possível encontrar uma fase.

$$a = 5{,}3934(15)\ \text{Å}$$

$$c = 4{,}2752(13)\ \text{Å}$$

$$V_{c.u.} = 107{,}70(7)\ \text{Å}^3$$

Os picos nas posições 56,203°, 63,448° e 69,767° falharam a indexação, embora tenham sido indexadas *a posteriori* posições próximas desses picos e fora da margem de erro. Os resultados obtidos pelas indexações dos difractogramas estão sintetizados na Tabela 6-5.

Pressão (bar)	Parâmetro a (Å)	Parâmetro c (Å)	Volume c.u. (Å^3)
0	5,0079	3,988	87,03
1,25	5,0248	3,9869	87,18
2,5 (fase α)	5,0275	3,9903	87,35
2,5 (fase β)	5,3799	4,2471	106,46
10	5,3934	4,2752	107,70

Tabela 6-5 - Resultados globais das indexações dos picos dos difractogramas do $LaNi_5$ a diferentes pressões

6.2.2.2 Variação dos parâmetros com a concentração de gás

O cálculo dos parâmetros de rede para cada um dos casos é relevante para a análise posterior da variação do volume da célula unitária em função da concentração de hidrogénio na amostra. De acordo com os ensaios de carga e descarga isotérmicas do $LaNi_5$ descritos na secção 4.2.2.1., a uma pressão de 10bar o rácio de concentração deverá ser ligeiramente superior a 6. A mesma certeza já não existe a 1,25 e a 2,5bar: sobretudo no segundo caso, o facto de a pressão de equilíbrio se encontrar no patamar da curva isotérmica do $LaNi_5$ leva a que seja bastante difícil determinar a concentração exacta de gás na amostra. O problema desaparece quando se utilizam amostras com patamares em declive como o $FeTi_{1.1}$, que não foi utilizado devido ao envenenamento. Esta incerteza de cálculo é parte do problema de controlo de pressão para o qual é sugerida uma solução na secção 5.3.2.1.

6.2.2.3 Quantificação das fases α e β na amostra sob 2,5bar

De acordo com Cullity [9], é possível quantificar a presença de uma determinada fase de uma substância numa amostra sujeita a um difractograma recorrendo a vários métodos. O método que aqui se utiliza é uma variação do método dos padrões internos, adaptado de tal forma que ambas as fases as serem utilizadas são adoptadas como padrões uma da outra. Este é o único modo de contornar a exigência de determinar a proporção volumétrica de ambas as fases no ponto de equilíbrio a 2,5bar, algo que é impossível com os métodos experimentais utilizados.

No método de padrões internos uma quantidade (volume) conhecida de uma amostra padrão P é adicionada a uma amostra A de modo a ficarem com as fracções de volume c_S e $c_A{}'$. Tal como demonstrado por Cullity, a intensidade de uma linha de difracção, não sobreposta a outras, de uma amostra ou de uma substância padrão pode ser correlacionada com a respectiva fracção de volume através do coeficiente de absorção de massa da mistura em que estão inseridas e de uma constante, K_n, que depende do factor de estrutura, volume da célula unitária e ângulo da difracção, entre outros parâmetros relativos à amostra e pico específicos.

$$I_A = \frac{K_A c_A'}{\mu_m}$$

$$I_S = \frac{K_S c_S}{\mu_m}$$

Suponhamos que o padrão, referido pelo índice S, é aqui a parte da amostra na fase α. Esta foi caracterizada no difractograma em vazio e pode ser escolhido o pico dos 42,563°, que também ocorre no difractograma a 2,5 e que também é indexado a esta fase, para efectuar o

cálculo de K_S. μ_m é o coeficiente de absorção de massa da mistura, desconhecida. Assim temos que

$$K_s = I_{S_v}\mu_S = 266{,}43 \times \mu_S$$

No difractograma a 2,5 bar, o pico correspondente ao mesmo plano de Miller pode ser descrito por

$$I_S = \frac{K_s c_S}{\mu_m} \Leftrightarrow c_S = \frac{I_S \mu_m}{K_s} = \frac{I_S}{I_{S_v}} \times \frac{\mu_m}{\mu_S} = \frac{129{,}41}{266{,}43} \times \frac{\mu_m}{\mu_S} = 0{,}4857\,\frac{\mu_m}{\mu_S}$$

Para a fase β utilizam-se do mesmo modo os resultados do difractograma a 10bar, no qual esta é a única fase presente na amostra:

$$K_A = I_{A_{10}}\mu_A = 321{,}70 \times \mu_A\,, \qquad com\ c_A = 1$$

$$I_A = \frac{K_A c'_A}{\mu_m} \Leftrightarrow c'_A = \frac{I_A \mu_m}{K_A} = \frac{I_A}{I_{A_{10}}} \times \frac{\mu_m}{\mu_A} = \frac{131{,}51}{321{,}70} \times \frac{\mu_m}{\mu_A} = 0{,}4088\,\frac{\mu_m}{\mu_A}$$

A soma dos dois rácios de intensidades é inferior a um, o que aponta para que $\mu_A \neq \mu_S$. Para calcularmos a fracção de massa *w* de uma fase temos agora de considerar que $c = w/\rho$ para cada caso, e constatar que, considerando os coeficientes de absorção de massa iguais,

$$\frac{I_A}{I_S} = \frac{K_A}{K_S}\frac{w'_A \rho_S}{\rho_A w_S}$$

Sendo $\frac{K_A}{K_S} = n$, após algumas manipulações e considerando que $w_S = 1 - w'_A$ temos

$$w'_A = \frac{n}{\frac{\rho_S}{\rho_A} + n}$$

Aqui podemos calcular o rácio de densidades simplesmente dividindo entre os volumes de célula unitária das duas fases (supondo que queremos excluir o contributo para as densidades do hidrogénio incorporado na fase β), e se considerarmos $\mu_A \cong \mu_S$ podemos calcular a relação directamente, o que nos dá $w'_A = 49{,}26\%$, isto é, cerca de 50% da massa do composto encontra-se na fase β. Supondo valores de μ_A e μ_S próximos podemos considerar este valor um bom indicador de que a amostra se encontra sensivelmente a meio do patamar de pressão na sua curva de absorção.

6.2.2.4 Comparação das larguras dos picos

Um modo de avaliar as tensões já sofridas pela amostra em pó, e as tensões a que a rede cristalina ainda está sujeita, é analisar a largura dos seus picos. Segundo Pitt *et al.* [10] o alargamento anisotrópico dos picos de difracção está relacionado com deformações da rede nas direcções h e k dos eixos cristalinos, que se devem à expansão desigual dos cristalitos e às consequentes tensões acumuladas entre eles durante os estágios de absorção e desorção. Este fenómeno também dá origem a uma separação mecânica entre fases, que é responsável pela desagregação macroscópica do grão após várias activações. A mesma fonte sugere também que a variação dos parâmetros de rede dentro de cada fase, α e β, é independente das

respectivas concentrações de fase, o que explica a baixa variação dos mesmos encontrada no difractograma a 2,5bar em relação aos difractogramas em vazio (para a fase α) e a 10bar (para a fase β).

Para podermos avaliar o alargamento dos picos na amostra utilizada foi efectuado um difractograma de uma amostra de $LaNi_5$ em grão, nunca exposta a hidrogénio, colocada na câmara e exposta ao ar. Este ensaio teve resultados muito fracos ao nível da intensidade e da ocorrência de picos relevantes, tendo no entanto sido possível efectuar a indexação dos existentes. Os parâmetros de rede obtidos foram

$$a = 5{,}0175(15)\ \text{Å}$$

$$c = 3{,}9836(16)\ \text{Å}$$

$$V_{c.u.} = 86{,}85\ \text{Å}^3$$

Estes parâmetros são bastante próximos dos obtidos em vazio. A largura dos picos pode ser analisada construindo uma tabela com os picos indexados à fase α nos difractogramas até aos 2,5bar inclusive, e comparando-os com os picos correspondentes (indexados ao mesmo plano $hk\ell$) do difractograma do grão.

Largura a meia-altura dos picos (°)					Rácios da FWHM			Índex
Posição do pico[4]	**Grão**	**0 bar**	**1,25 bar**	**2,5 bar**	**Rácio Grão/0bar**	**Rácio Grão/1,25bar**	**Rácio Grão/2,5bar**	**Plano Miller**
30,372	0,312	0,510	0,503	0,477	61,25%	62,05%	65,54%	(1 0 1)
35,790	1,725	0,790	0,754	0,703	218,41%	228,98%	245,40%	(1 1 0)
41,575	0,286	0,871	0,849	0,908	32,84%	33,68%	31,50%	(2 0 0)
42,563	0,469	0,682	0,686	0,597	68,74%	68,37%	78,55%	(1 1 1)
45,412	0,411	0,460	0,494	0,478	89,49%	83,34%	85,97%	(0 0 2)
47,710		0,781	0,765	1,366				(2 0 1)
59,174		0,657	0,711					(1 1 2)
61,033	0,430	0,956		1,052	44,97%		40,86%	(2 1 1)
63,316		0,799	0,793					(2 0 2)
69,053		1,234	1,289					(3 0 1)
74,595		0,892						(1 0 3)
75,906		1,343						(2 2 0)
82,196	0,733		0,909	0,778		80,63%	94,18%	(1 1 3)
83,845	0,495							(3 1 1)
93,187		1,539	1,363	1,109				(2 2 2)
96,528	0,799	1,153			69,27%			(2 1 3)

Tabela 6-6 - Análise comparativa das larguras a meia-altura dos picos indexados à fase α, em diferentes condições de pressão

Como é possível constatar, na amostra em grão os picos são geralmente mais finos do que para todas as outras amostras. Existe um pico divergente, na posição a 35° correspondente ao plano (110), cuja largura a meia-altura não pode ser explicada com os dados disponíveis. Uma

[4] As posições dos picos mostradas são as calculadas para o difractograma em vazio. Existem pequenas variações para as posições dos picos equivalentes a pressões diferentes ou para a amostra em grão.

hipótese é a de que devido ao tamanho dos grãos utilizados este pico tenha sido sujeito a dispersão antes de atingir o detector. Os dados indicam que os maiores alargamentos de picos se dão para os feixes reflectidos pelos planos (2 0 0) e (2 1 1), e o menor para o feixe reflectido por (0 0 2), de acordo com o relatado em [10] sobre as direcções mais sujeitas às tensões e consequente alargamento dos picos. Os dados presentes não nos permitem ir mais além, dado que a distinção entre alargamento anisotrópico, ocorrido na activação inicial da amostra, e alargamento isotrópico, dependente dos ciclos seguintes de absorção e desorção, só é possível conjugando o método de refinamento de picos de Rietveld com métodos analíticos de distinção dos tipos de alargamento, o que naturalmente requer um difractograma de muito maior resolução como o obtido pela difracção de neutrões.

De notar que os picos cuja largura é indicada na Tabela 6-6 não foram os únicos indexados às estruturas cristalinas calculadas e descritas em 6.2.2.1. Simplesmente estes foram os picos que foram indexados dentro dos parâmetros de erro do *software*, em todos os casos igualado ao passo do difractómetro utilizado (0,05°). Várias das posições cujas células estão em branco para uma dada pressão foram também indexadas mas após o cálculo estrutural inicial, e por isso já fora da margem de erro aceitável para esse primeiro estágio.

6.2.3 Conclusões

A análise dos difractogramas de LaNi5 foi globalmente bem sucedida. O estudo da amostra a diferentes concentrações de hidrogénio foi levado a cabo e mostrou que para concentrações intermédias existe uma clara separação de fases entre os hidretos totalmente carregados e em ambiente de fase gasosa. Uma análise posterior dos dados e da literatura disponível levou-me a concluir que esta separação de fases pode, no futuro, vir a ser quantificada através da análise de picos. As condições experimentais dos ensaios descritos nesta tese não são as ideais para este tipo de análise: deve utilizar-se maior resolução angular e tempos de exposição mais altos para obter picos mais regulares, e tentar evitar os dados recolhidos nas zonas de maior ruído, algo que não foi aqui preponderante mas que o será certamente na recolha de picos específicos. Para além disto, no futuro o sistema de pressão utilizado na análise *in situ* poderá ser aumentado com a adição de uma câmara metálica em série com a válvula da câmara. Se esta câmara for servida por uma válvula de controlo manual poder-se-á controlar com mais exactidão a colocação de pressão na câmara, e determinar com maior grau de certeza a concentração de hidrogénio na amostra em equilíbrio.

Com os dados obtidos e os resultados apresentados espero assim ter mostrado a funcionalidade da câmara desenvolvida no projecto descrito, e cujos resultados demonstram ser este um método de análise de hidretos válido e que complementa a outros métodos.

6.3 Bibliografia

[1] R. A. Young e D. B. Wiles, “Profile Shape Functions in Rietveld Refinements,” *Journal of Applied Chrystallography,* vol. 15, pp. 361-374, Agosto 1982.

[2] V. Domingos, “Caracterização de ligas metálicas para armazenagem de hidrogénio: FeTi1.1 e FeTi1.1Al0.135,” Tese de Mestrado, Departamento de Física da Universidade de

Coimbra, Coimbra, 2008.

[3] A. Boultif e D. Louër, “Powder pattern indexing with the dichotomy method,” *Journal of Applied Chrystallography,* vol. 37, pp. 724-731, Outubro 2004.

[4] S. Arlot-Corré, “Etude et stabilisation des hydrures d'alliages substitués La(1-x)R(x)Ni(5-y)M(y) (R= Ce ou Nd, et M= al ou Zr) par empoisonnement des surfaces,” Tese de Mestrado, Grenoble, 1999.

[5] Y. Nakamura, K. Oguro, I. Uehara e E. Akiba, “X-ray diffraction peak broadening and lattice strain in LaNi5-based alloys,” *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 298, pp. 138-145, 28 Fevereiro 2000.

[6] S. Ono, K. Nomura, E. Akiba e H. Uruno, “Phase Transformations of the LaNi5-H2 System,” *Journal of the Less Common Metals,* vol. 113, pp. 113-117, 1 Novembro 1985.

[7] T. Schober e H. Wenzl, “The Systems NbH(D), TaH(D), VH(D); Structures, Phase Diagrams, Morphologies, Methodso of Preparation,” em *Topics in Applied Physics vol.29 - Hydrogen in Metals II*, New York, Springer-Verlag, 1978, pp. 11-70.

[8] H. Wagner, “Elastic Interaction and Phase Transition in Coherent Metal-Hydrogen Alloys,” em *Hydrogen in Metals I - Basic Properties*, Springer-Verlag, 1978, pp. 5-51.

[9] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956.

[10] M. P. Pitt, E. M. Gray, E. H. Kisi e B. A. Hunter, “Neutron diffraction study of the LaNi –D system during activation 5,” *Journal of Alloys and Compounds,* Vols. %1 de %2293-295, pp. 118-123, 20 Dezembro 1999.

[11] R. Cerny, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guégan e K. Yvon, “Anisotropic diffraction peak broadening and dislocation substructure in hydrogen-cycled LaNi5 and substitutional derivatives,” *Journal of Applied Chrystallography,* vol. 33, pp. 997-1005, Agosto 2000.

7 Conclusão

Após a apresentação e discussão dos resultados dos difractogramas obtidos com a análise do hidreto do $LaNi_5$ podemos concluir que foram atingidos os objectivos propostos no início deste trabalho. Assim é aqui feita uma súmula dos resultados a que se chegou, e do que eles implicam para este trabalho e para os que se seguem.

A funcionalidade da câmara é confirmada pelos resultados obtidos. A instrumentação desenhada e desenvolvida ao longo do projecto permite a transmissão de raios-X para análise de amostras, evita a mistura do hidrogénio inserido com quaisquer outros componentes do sistema que não a amostra e suporta pressões até 25bar, apesar do dano à janela que se pode esperar neste patamar de esforço. Apesar dos bons resultados o sistema é passível de melhoramentos ao nível da estanquicidade, da funcionalidade de operação e do procedimento de colocação de amostras, estando um desenvolvimento deste último ponto dependente de equipamento externo não utilizado neste projecto. Para melhorar o controlo da pressão no interior da câmara de modo a controlar com precisão a concentração de hidrogénio no hidreto terá de ser adicionado um volume calibrado ao *setup*, de modo a permitir uma pressurização mais lenta e precisa da câmara. Há ainda alterações que podem ser feitas para que a câmara se integre melhor no difractómetro, como um novo plano frontal para alinhamento.

No que respeita à análise de hidretos, os dados recolhidos permitem-nos afirmar peremptoriamente que se observa a divisão do hidreto do $LaNi_5$ em duas fases para pressões de equilíbrio no patamar da curva isotérmica. Também foi possível calcular, com boa concordância com dados anteriores, os parâmetros de rede do $LaNi_5H_x$ para as duas fases cristalinas distintas, útil para estimar a variação do volume macroscópico do hidreto, e estimar a proporção de massa de cada uma das fases a 2,5bar de pressão de equilíbrio. Desenvolvimentos futuros poderão apontar para o estudo desta proporção em diferentes pontos do patamar da isotérmica desta e de outras amostras para compreender melhor o processo de crescimento e desaparecimento das fases dos hidretos.

Anexo A - Manual de instruções da câmara de difracção de raios-X – versão 1

A.1 Janela de Kapton – montagem e cuidados

A.1.1 Montagem

A.1.1.1 Preparação das folhas

1) Cortar três folhas rectangulares de plástico com as dimensões $110 \times 18\,mm$. O plástico deve estar limpo e sem riscos, e as folhas perfeitamente rectangulares.
    a) **Atenção** – Como as folhas são feitas de duas camadas de polímeros unidas po cola as folhas cortadas não podem ter qualquer falha ou pequeno rasgo ao longo da borda, já que este tipo de defeito acelera muito a separação das camadas ou o rasgo de uma delas.
2) Com um lápis, e não com um marcador, marcar três bandas com 6mm de largura cada ao longo do comprimento, e uma banda vertical com 6mm de largura em cada extremo.
3) Com uma lixa de calibre 150 lixar a superfície das folhas dentro das margens de 6mm, tendo o cuidado de produzir uma superfície irregular. Não lixar a superfície de Kapton daquela que será a folha de trás (a mais afastada da tampa da janela).
    a) **Nota I**: da primeira folha é a superfície de plástico branco que contactará com a tampa da janela por ser a superfície mais mole e a que fica mais irregular após ser lixada, favorecendo a adesão.
    b) **Nota II**: A ordem das superfícies é seguida nas três folhas de modo a que haja sempre uma superfície de plástico branco em cada interface.
4) Limpar as folhas com álcool isopropílico. Não utilizar acetona ou outro produto de limpeza que possa danificar um dos polímeros.

A.1.1.2 Preparação da colagem

1) Preparar cola epóxi nas proporções recomendadas
2) Com uma espátula estreita, espalhar uma camada fina mas consistente de cola na margem de 6mm da primeira folha, do lado do Kapton. Colar este lado ao lado de plástico branco da folha do meio.
3) Repetir o procedimento, mas entre a folha do meio e a folha final.
4) Finalizar colando o lado de plástico branco da primeira folha à tampa da janela de alumínio.
    a) **Atenção** – Ao fixar a janela de camadas na tampa da janela a pressão deve ser feita de dentro para fora para não deixar que a cola obstrua a superfície de interface com o exterior da janela.
5) Deixar passar algum tempo para que a mistura se torne mais viscosa.
6) Proteger a parte de trás da janela com papel e aparafusar a tampa ao corpo da câmara para fixar a forma da colagem.
    a) **Atenção** – Este ponto é opcional, já que um erro nesta fase pode resultar numa janela permanentemente colada à face do corpo da câmara. Em alternativa pode ser feito peso sobre a janela durante a cura da cola com um objecto curvo e pesado, como uma garrafa, que acompanhe o melhor possível a curvatura interna da tampa.

A.2 Fecho da tampa da janela

1) Espalhar um agente vedante – como Molykote G4700 – na curva externa do rasgo do O-da tampa da janela.
   a) **Atenção** – O agente vedante não deve entrar em contacto com quaisquer superfícies internas da câmara.
2) Colocar a tampa da janela sobre a superfície curva da câmara, tendo o cuidado de alinhar antes de pousar para não sujar a janela exposta ou uma superfície interna com agente vedante.
3) Colocar e apertar parcialmente os parafusos da tampa da janela, começando do centro para a periferia.
   a) **Atenção** – Se um parafuso não apertar correctamente tentar apertar parcialmente o seu oposto relativamente à janela, de modo a alinhar melhor a tampa com o furo que está a dar dificuldades. Se mesmo assim não conseguir alinhar esse parafuso continue a colocar os parafusos na sua periferia *sem forçar* o alinhamento de nenhum deles.
4) Fazer os apertos finais dos parafusos numa ordem semelhante à do ponto anterior, excepto os parafusos que deram dificuldades, que já deverão estar alinhados e poderão ser apertados dentro da ordem certa.
5) Limpar a superfície externa com álcool de modo a eliminar resíduos do agente vedante que possam ter saído durante o aperto, e desengordurar a superfície.
6) Vedar todos os limites da tampa da janela com cola quente.

A.3 Preparação de um saco de Kapton

Os sacos de Kapton são muito úteis para a utilização de amostras em pó suspensas dentro da câmara. A absorção e desorção de gás é agilizada pela inexistência de barreiras físicas entre o pó e o volume interno da câmara.

1) Obter uma folha de Kapton com pelo menos 3 por 4cm, *sem quaisquer rasgos limítrofes*. Se necessário aparar à volta daqueles com uma tesoura.
2) Descolar o plástico protector da folha.
3) Limpar a cola do Kapton resultante com acetona embebida num pano limpo e sem resíduos de modo a não riscar. Também pode ser utilizado papel, mas a fricção proporcionada por um pano é maior.
4) Preparar uma lâmina de vidro com as dimensões necessárias para ser suportada pelo suporte interno de amostras.
5) Preparar uma mistura de cola epóxi tipo *Araldit,* de preferência de baixa libertação de gás.
6) Trilhar a parte limpa do Kapton no “molde” de duas peças de alumínio de modo a que a parte central (limpa) do Kapton fique sob a peça pequena e as abas laterais fiquem sobre a peça maior.
7) Espalhar cola sobre as abas laterais do Kapton e pressionar a lâmina de vidro contra elas.
   a) **Nota**: A aresta da lâmina de vidro deve coincidir com a do “molde”, porque no interior da câmara é a parte de baixo da lâmina que fica exposta aos raios-X.
   b) **Atenção**: Não espalhar cola sobre a parte do Kapton que funcionará como saco e que será exposta aos raios-X. Pequenos erros podem ser corrigidos com acetona se a cola não estiver muito viscosa.
8) Colocar um objecto pesado sobre a lâmina de vidro.

9) Retirar a peça pequena do molde com a ajuda de uma pinça, na beira de uma mesa.

A.4 Preparação e colocação da amostra em pó

A colocação da amostra em pó no suporte interno de amostras pressupõe a preparação antecipada de uma lâmina com um saco de pó. Se não se pretender efectuar medidas da amostra na sua fase de hidreto podem utilizar-se amostras coladas a uma lâmina com vaselina, por exemplo.

Nota: As amostras coladas com vaselina são totalmente incapazes de absorver e libertar hidrogénio a uma velocidade minimamente útil para medições experimentais.

A.5 Fecho da tampa superior

1) Espalhar um agente vedante na superfície superior da câmara até ao limite dos O-rings.
   a) **Atenção** – O agente vedante não deve entrar em contacto com quaisquer superfícies internas da câmara.
2) Colocar a tampa superior sobre a superfície.
3) Colocar e apertar parcialmente os dois parafusos não-passantes. Estes parafusos vão estabilizar a tampa para a colocação dos parafusos passantes.
4) Colocar e apertar parcialmente os parafusos passantes. Começar dos lados e seguir para o centro.
5) Apertar os parafusos passantes e não-passantes numa ordem semelhante à utilizada no ponto anterior, tendo o cuidado de não deixar nenhum parafuso por apertar na vizinhança de um totalmente apertado.
   a) **Atenção** – Se a amostra tem uma fixação fraca ao seu suporte – i.e. se está num saco aberto ou não totalmente isolado – não é *nada recomendável* virar a câmara com a amostra no seu interior.

A.6 Montagem da câmara no difractómetro

Aqui detalha-se o modo mais eficiente de instalar a câmara de difracção no difractómetro Seifert 3000 PTS.

1) Instalar o suporte da câmara em acrílico na posição correcta (com o recesso na parte superior) com os dois parafusos M4 utilizados para fixar elementos à placa do difractómetro.
2) Instalar os dois apoios da câmara com parafusos M4 curtos nos furos do bloco de acrílico. Deixar com pouco aperto de modo a poder fazer ajustes depois de se colocar a câmara em peso.
3) Pousar a câmara, segurando-a, nos apoios. Usar a mão livre para colocar os parafusos M4 no lugar e apertá-los na câmara, primeiro parcialmente um de cada vez e depois finalizando o aperto em ambos.
   a) **Atenção** – Apertar totalmente os parafusos sem antes alinhar bem as cantoneiras de suporte com o bloco de acrílico e a câmara pode resultar na deformação das primeiras.
4) Ligar o conector mPm aos pinos do transdutor de pressão. Fixar com chave Philips.
5) Passar a linha do conector mPm pela abertura traseira da montagem central do difractómetro, de modo a poder passar pela abertura posterior do equipamento e ser ligado a um multímetro ou a um equipamento de aquisição de dados.

6) Fazer o mesmo com o tubo de gás, mas sem o ligar previamente ao adaptador da câmara. Os tubos de gás são flexíveis e esta ligação pode ser feita *a posteriori*.
7) Ligar o tubo de gás ao conector em T que leva à garrafa de gás e à bomba de vácuo.
8) Com a válvula da câmara aberta e a de vazio fechada, ligar a bomba de vazio. Activar o método de leitura da pressão na câmara. O sistema está agora pronto para a evacuação da câmara e, se necessário, colocação de gás no seu interior.

A.7 Ligação dos contactos eléctricos do conector mPm

1. **Vermelho** → Ligação output – (GND, multímetro ou DAQ)
2. **Amarelo** → Ligação output + (multímetro ou DAQ)
3. **Azul** → Alimentação (10V)
4. **Verde** → Case (GND)

A.8 Evacuação de gás da câmara

A.8.1 Câmara a pressão superior à atmosférica

Como a amostra em pó não está totalmente isolada por lã de quartzo ou outro tipo de protecção, neste tipo de evacuações é necessário garantir uma descida lenta da pressão no interior da câmara.

A.8.1.1 Hidrogénio

Pressupõe-se aqui que a amostra absorveu já uma certa quantidade de hidrogénio, e que a sua evacuação da câmara vai levar à descarga do hidreto utilizado.

1) Colocar gás na mangueira de admissão à câmara, de modo a que a pressão deste na mangueira esteja a cerca de 0,5bar da pressão dentro da câmara.
2) Abrir a válvula da câmara de modo a equalizar a pressão com a mangueira.
3) Ligar a bomba de vazio utilizada. Estender o vazio até à válvula de admissão à mangueira (que deverá estar fechada).
4) Abrir a válvula de interface entre o vazio e a mangueira com estrangulamento, garantindo a descida lenta de pressão. Aumentar gradualmente o grau de abertura se necessário.
   a) **Nota**: A mangueira e a câmara já deverão estar em vazio quando se abrir totalmente a válvula, mesmo se a descarga não estiver completa.

A.8.1.2 Outros gases

Limpeza da câmara quando a amostra está em presença de gases não absorvíveis, quer sejam inertes (Azoto, Hélio) ou contaminantes (Ar atmosférico, Vapor de Água, CO_2, etc.).

O procedimento é igual ao utilizado para o hidrogénio, sendo que o gás utilizado para equalizar a pressão deverá ser um gás inerte relativamente à amostra em questão.

A.8.2 Câmara a pressão semelhante ou pouco superior à atmosférica

Para casos em que foi deixada uma amostra no interior da câmara em ambiente inerte com uma pressão pouco superior à atmosférica (até 0,5bar acima) pode ser utilizada a válvula da câmara para fazer estrangulamento durante a equalização de pressão com a mangueira (que pode estar à pressão atmosférica). Após a equalização o procedimento é o mesmo que para esvaziar uma câmara a alta pressão.

A.9 Colocação de gás na câmara

Ainda que seja possível utilizar a válvula da câmara para estrangular o fluxo de um gás para a câmara, a sua utilização não é prática devido à própria construção da válvula, pelo que se recomenda o enchimento com gás da mangueira e da câmara em simultâneo e o fecho posterior da válvula desta última: neste caso o fluxo pode ser controlado muito mais precisamente a partir do mano-redutor da garrafa de gás utilizada.

Atenção – Os tubos e a câmara deverão estar previamente em vazio ou numa atmosfera do mesmo gás que se pretende introduzir na câmara. Se não for o caso devem seguir-se em primeiro lugar os procedimentos de evacuação da câmara.

Anexo B - Lista de Materiais e de Encomendas e Custos Directos

B.1 Materiais – Recursos Internos

- Fonte de Tensão 0-30V.
- Bomba de vácuo rotativa.
- Transdutor de baixas pressões Edwards.
- Garrafa de Hidrogénio puro a alta pressão.
- Difractómetro Seifert XRD 3000 PTS.

B.2 Materiais – Encomendas efectuadas

Item	Fabricante	Descrição	Qtd.	Preço unitário	Preço total
-	Oficina do LIP-C	Conexão da mangueira de vácuo	1	n.a.	n.a.
530. 0152	NovaSwiss	Válvula de controlo de vácuo	1	n.a.	n.a.
3804 06 00	Legris	Junção em TT, aço inox	1	28,00 €	28,00 €
VM SS-6P4-MM	Swagelok	Válvula de bola unidireccional	1	56,50 €	56,50 €
SS-6-MTA-1-2RS	Swagelok	Adaptador	1	7,40 €	7,40 €
SS-6-MTA-7-2RP	Swagelok	Adaptador	2	10,60 €	21,20 €
SS-6M0-7-2RP	Swagelok	Adaptador	1	13,20 €	13,20 €
3101 06 10	Legris	Adaptador	5	1,58 €	7,88 €
PA-21Y	Keller AG	Transdutor de pressão 0-25bar	1	179,55 €	179,55 €
CU-2-RP-2	Swagelok	Anilha de cobre para ISO-P1/8	6	1,20 €	7,20 €
-	(Swagelok)	Portes de envio	-	-	20,00 €
				Subtotal	**340,93 €**
				Com IVA (23%)	**419,34 €**

B.3 Oficina do LIP – custo global aproximado

Item	Descrição	Quantidade	Preço unitário
-	Bloco de alumínio	1	100,00 €
-	Mão de obra + Tempo de máquina	n. a.	1.100,00 €
		Subtotal	**1.200,00 €**
		Com IVA (23%)	**1.476,00 €**

Anexo C - Esquemas técnicos

Figura C-1 - Vista frontal e lateral da câmara de difracção final

Figura C-2 - Vistas frontal e lateral da tampa da janela da câmara de difracção final

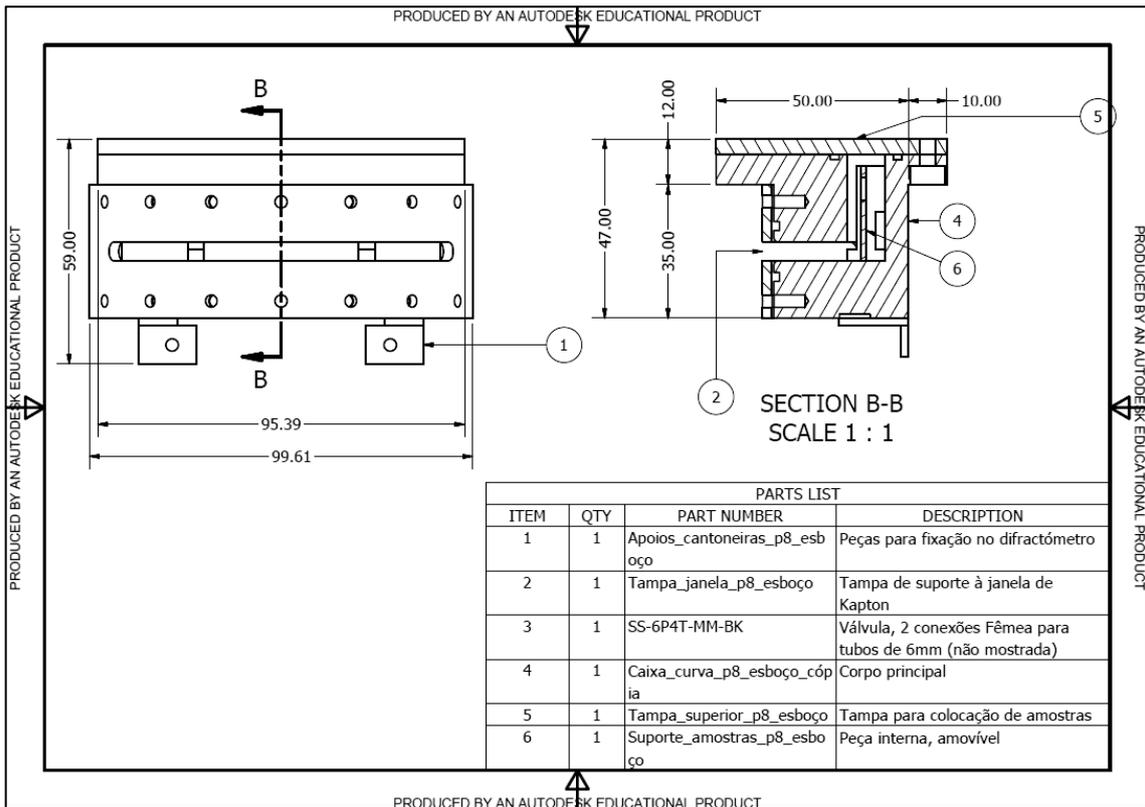



Figura C-3 - Vistas frontal e de corte transversal da montagem final da câmara

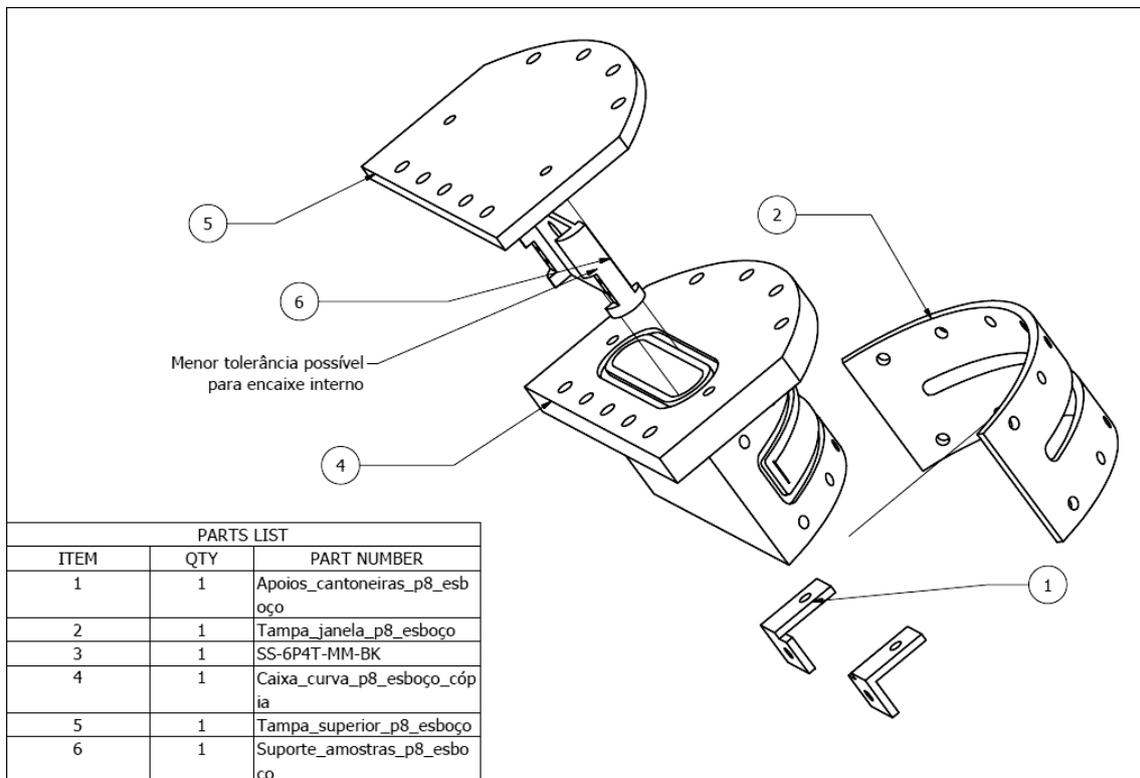



Figura C-4 - Perspectiva explodida da montagem final da câmara, legendada

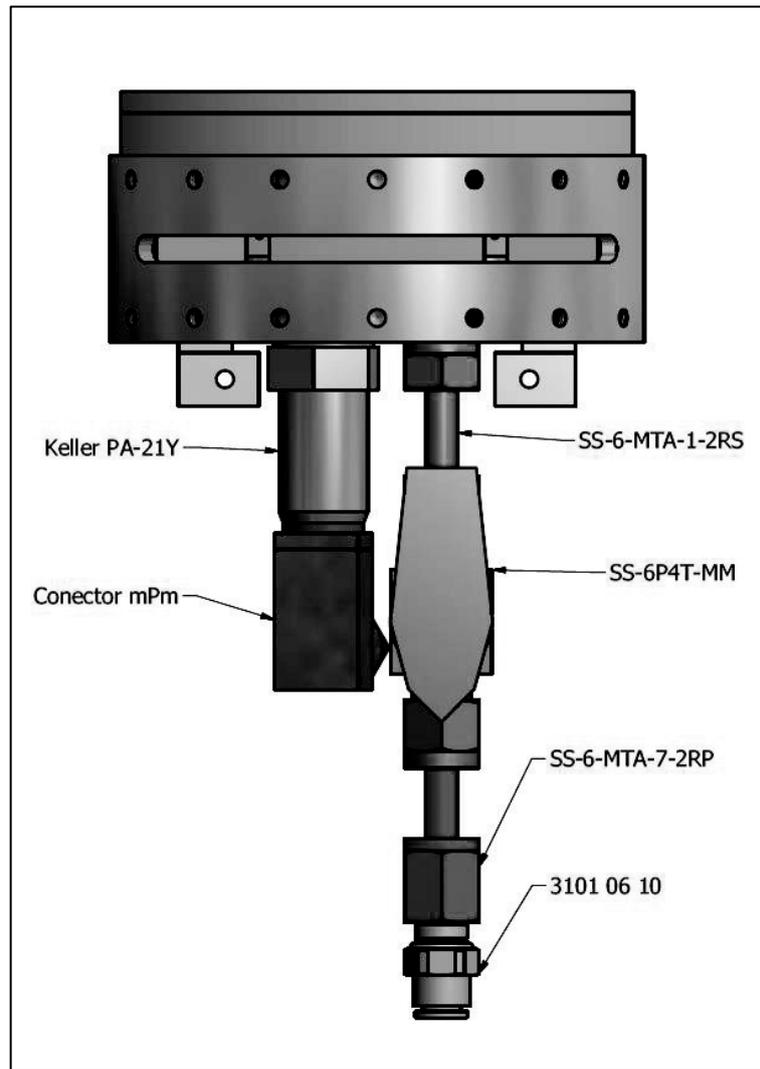



Figura C-5 - Vista esquemática da montagem da câmara com conexões externas, anotadas

FIM